

ПОЛУЧЕНИЕ ДЛИННОЦЕПНЫХ АЗОМЕТИНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ВАНИЛИНОВОГО РЯДА

Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, С.Г. Стёпин

Ванилин и его гомологи, помимо использования в пищевой промышленности и парфюмерии, обладают высоким синтетическим потенциалом и применяются в направленном синтезе различных биоактивных продуктов. Ванилин в значительных количествах содержится в плодах Ванили душистой (*Vanilla planifolia*, *Andr. Vanilla rotunda*), семейство Орхидные (*Orchidaceae*). Содержание ванилина в их высушенных плодах достигает 2 – 3 %. Природный ванилин экстрагируют из плодов Ванили душистой, и Республика Мадагаскар сейчас является главным поставщиком натурального ванилина.

В настоящее время большую часть используемого в промышленности ванилина получают синтетическим путем из гваякола или щелочным окислением лигнина – побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности [1]. Ежегодный объем мирового промышленного производства ванилина, его гомологов и аналогов превышает 25 тысяч тонн. В Беларуси отсутствует производство этих продуктов, хотя сырьевая база (лигнин) для этого более чем достаточна. Ванилин для выпечки кондитерских изделий, а также в качестве сырья для нужд пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности импортируется из Франции и Китайской Народной Республики.

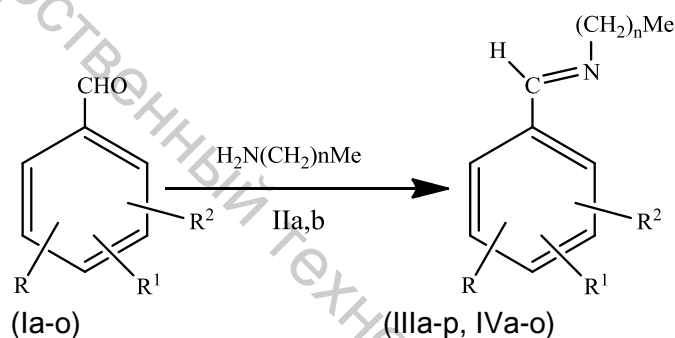
Ванилин и его гомологи ванилаль, изо-ванилин и орто-ванилин благодаря присутствию в их молекулах гидроксильной и альдегидной групп могут служить удобными и доступными исходными соединениями для получения на их основе целого ряда новых химических веществ, обладающих ценными и полезными свойствами.

Длинноцепные ароматические азометины (основания Шиффа) являются перспективными объектами для получения на их основе термовакуумно-напыленных нанопленок или пленок Ленгмюра-Блоджетт, которые состоят из одного или более монослоев органических веществ. Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет без значительных экономических затрат (не требует вакуумирования и высоких температур) воспроизводимо получать молекулярные моно- и мультислои на основе органических веществ, включая и высокомолекулярные соединения (полимеры, в том числе биологически активные). Уникальность метода заключается в возможности послойно увеличивать толщину пленки, формирующейся на твердой поверхности, причем толщина каждого слоя определяется размерами молекулы используемого органического вещества, и строго контролировать структурное совершенство получаемых пленок. Уже сейчас пленки Ленгмюра-Блоджетт находят разнообразное практическое применение в различных областях науки и техники: в наноэлектронике (наноитография с разрешением 20 – 50 нм, изолирующие и проводящие ультратонкие пленки, туннельные диэлектрики, пассивирующие и защитные покрытия, элементная база молекулярной электроники, матрицы с полупроводниковыми наночастицами, матрицы для создания ультратонких слоев окислов металлов), в оптике (активные слои для записи информации оптическим способом и атомно-зондовым методом, фотохромные покрытия со встроенными светочувствительными белковыми молекулами, просветляющие покрытия, дифракционные решетки, интерференционные и поляризационные светофильтры, удвоители частот, барьерные слои в фотодиодах), в прикладной химии (химия поверхности и поведения частиц на поверхности, катализ, фильтрация и обратный осмос мембран, адгезия), в микромеханике (антифрикционные покрытия), в биологии – биосенсоры и датчики (электронные и электрохимические сенсоры на основе упорядоченных молекулярных структур со встроенными активными молекулами или молекулярными комплексами). Метод был разработан еще в 30-х годах прошлого столетия Ленгмюром И. и его ученицей Блоджетт К. Об этом методе на довольно долгий период забыли, но затем, уже после Второй мировой войны, вернулись «на новом витке спирали», чтобы использовать его возможности для конструирования сложных слоистых ансамблей из амфифильных молекул. В последующие годы интерес к пленкам

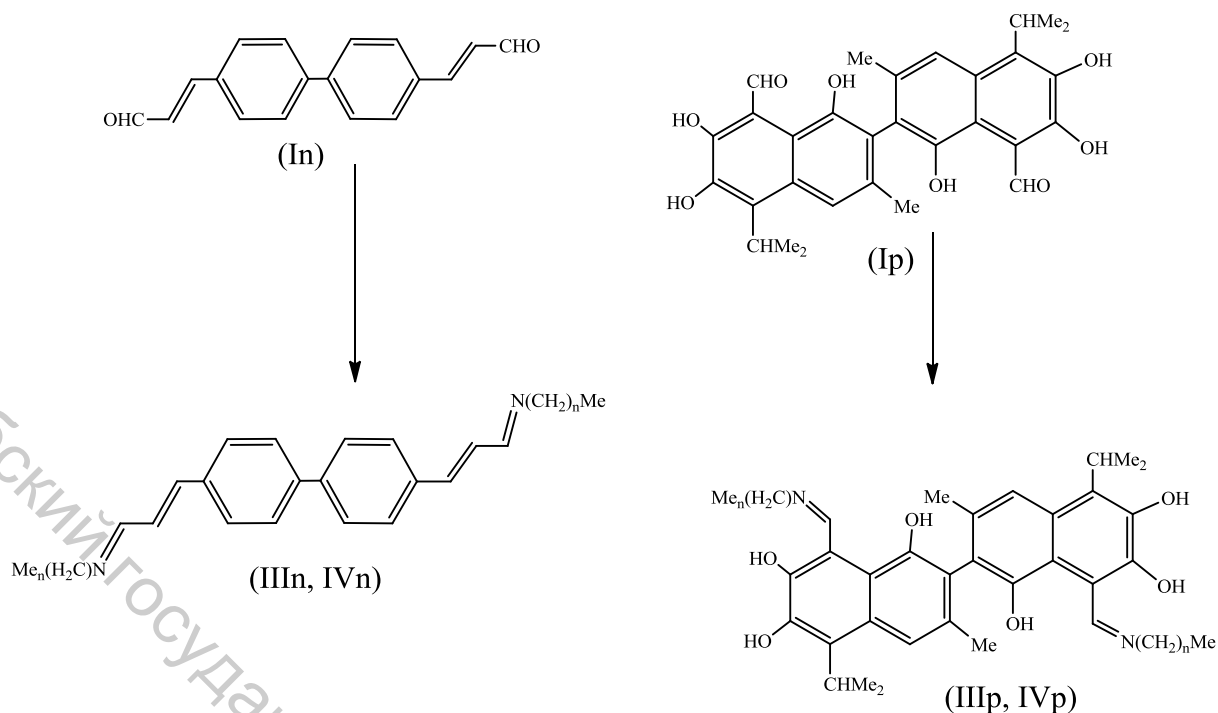
Ленгмюра—Блоджетт лавинообразно возрас: поток работ стал столь велик, что вышел за рамки публикаций в различных научных журналах и стал выходить специальный журнал «Langmuir». Каждый год проводятся специальные международные конференции «Ленгмюра-Блоджетт», посвященные целиком тонким организованным пленкам, на многих физических и химических симпозиумах с широкой тематикой, где обязательно есть разделы, посвященные ленгмюровским монослоям и пленкам Ленгмюра-Блоджетт [2 – 5].

Целью работы является разработка удобного и масштабируемого способа получения длинноцепных замещенных ароматических азометинов, содержащих гидроксильные и простые эфирные группы, – потенциальных субстратов для формирования на их основе пленок Ленгмюра-Блоджетт из дешевого и доступного возобновляемого сырья [6].

Длинноцепные азометины (IIIa-p, IVa-p) получали конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда, их гомологов и аналогов (Ia-p) с цетиламином (IIa) или октадециламином (IIб) – доступными длинноцепными аминами, широко применяемыми в качестве флотационных агентов, в частности, для извлечения хлорида калия из сильвинитовой руды на Солигорском предприятии «Беларуськалий») [7]. Конденсацию проводили в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя, в результате чего были синтезированы длинноцепные замещенные ароматические азометины, содержащие гидроксильные и простые эфирные группы (IIIa-p, IVa-p) с препаративными выходами 85 – 91 %. Реакция завершалась за 1,5 – 2 ч, протекала в мягких условиях без применения катализаторов.



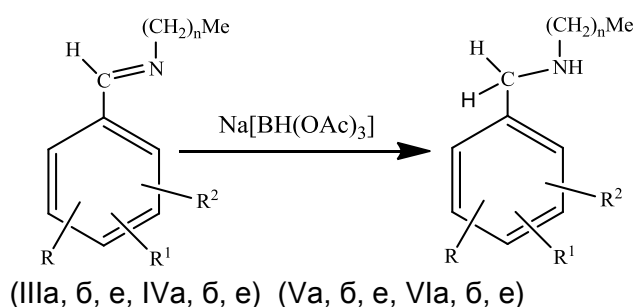
(I, III, IV), $R = R^1 = R^2 = H$ (a); $R = R^1 = H, R^2 = 4\text{-HO}$ (б); 4-MeO (в); $4\text{-HO}_2\text{C}$ (г); $R = H, R^1 = 2\text{-HO}, R^2 = 4\text{-HO}$ (д); $R = H, R^1 = 2\text{-HO}, R^2 = 3\text{-MeO}$ (е); $R^1 = 3\text{-HO}, R^2 = 4\text{-MeO}$ (ж); $R^1 = 3\text{-MeO}, R^2 = 4\text{-HO}$ (з); $R^1 = 3\text{-MeO}, R^2 = 4\text{-MeO}$ (и); $R^1 = 3\text{-EtO}, R^2 = 4\text{-HO}$ (к); $R^1 = 3\text{-EtO}, R^2 = 4\text{-MeO}$ (л); $R = 3\text{-MeO}, R^1 = 4\text{-MeO}, R^2 = 6\text{-Br}$ (м); $R = H, R^1 + R^2 = 3,4\text{-(OCH}_2\text{O)}$ (н); $R = R^1 = H, R^2 = 4\text{-(C}_6\text{H}_4\text{CHO-4}^1)$ (о); (II), $n = 15$ (a), 17 (б); (III), $n = 15$; (IV), $n = 17$.



Полученные соединения (IIIa-p, IVa-p) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические легкоплавкие вещества, они не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение азометинов (IIIa-p, IVa-p) доказано данными элементного анализа, данными спектров ЯМР ¹H, ИК и хромато-масс-спектрометрии.

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре BS-587A (100МГц, Tesla) для 5 %-ных растворов в CDCl₃, химические сдвиги определяли относительно внутреннего стандарта – тетраметилсилана. В спектрах ЯМР ¹H азометинов (IIIa-p, IVa-p) сигналы протонов концевой группы (Me, 3H) фрагментов цетиламина или октадециламина проявлялись в виде искаженных триплетов в области 0.90 – 0.92 м.д., протоны групп [(CH₂)₁₃, 26H] и [(CH₂)₁₅, 30H] – в виде уширенных синглетов в области 1.30 – 1.40 м.д., сигналы (CH₂Me, 2H) – мультиплетов в области 1.50 – 2.05 м.д., сигналы (CH₂N, 2H) – триплетов в области 3.50-3.60 м.д., (OH) – уширенных синглетов в области 5.00 – 6.50 м.д., ароматические протоны – 6.90-8.00 м.д. Протоны азометиновой группы (HC=N, 1H) соединений (IIIa-p, IVa-p) в ЯМР ¹H спектрах проявляются в виде синглета в области 8.15 – 8.25 м.д., что характерно для (E)-конфигурации азометинов (IIIa-p, IVa-p) [8], чистота этих соединений составляла 98±1 %.

Азометины (IIIa, б, IVa, б, e) были восстановлены мягким восстанавливающим агентом – триацетилборгидридом натрия Na[BH(OAc)₃] в бензоле [9]. В результате были получены соответствующие амины (Va, б, e, VIa, б, e) с препаративным выходом 75 – 80 %.



(III-VI), R = R¹ = R² = H (a); R = R¹ = H, R² = 4-HO (б); R = H, R¹ = 2-HO, R² = 3-MeO (e); (III, V), n = 15; (IV, VI), n = 17.

В спектрах ЯМР ^1H аминов (Va, б, е, VIa, б, е) сигналы протонов группы (CH_2N) проявлялись в виде уширенных синглетов в области 4.20 – 4.50 м.д. и не наблюдалось сигналов протонов азометиновой группы (HC=N) исходных соединений (IIIa, б, е, IVa, б, е) в области 8.15 – 8.25 м.д.

ИК спектры синтезированных соединений записаны на ИК Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы "Nicolet" в тонком слое или в *KBr*. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard HP 5890/5972 в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ; капиллярная колонка HP-5MS 30 м x 0.25 мм, фаза (5 % *PhMe* Silicone) 0.25 мкм, температура испарителя – 250 °С.

Длинноцепные ароматические азометины (IIIa-н, IVa-н). Раствор 5 ммоль альдегида ванилинового ряда (Ia-н) и 5 ммоль цетиламина (IIa) или октадециламина (IIб) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 20 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10 – 15 ч при 5 °С. Азометины (IIIa-н, IVa-н) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

По данной методике были получены следующие соединения.

(E)-N-Бензилиденгексадекан-1-амин (IIIa). Выход 88 %, т. пл. 33 – 34 °С. Найдено, %: C 84.17; H 12.06; N 3.89. M^+ 329. $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{N}$. Вычислено, %: C 83.82; H 11.93; N 4.25. M 329.56. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3059, 3024 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2955, 2919, 2850 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1645 (C=N); 1580 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1470 (CH_2); 753, 719, 693 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

(E)-4-[(Гексадецилимино)метил]фенол (IIIб). Выход 90%, т. пл. 97 – 98 °С. Найдено, %: C 80.25; H 11.56; N 3.81. M^+ 345. $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NO}$. Вычислено, %: C 79.94; H 11.38; N 4.05. M 345.56. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3082, 3026 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2960, 2919, 2848 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1644 (C=N); 1605, 1579, 1516 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1468 (CH_2); 1290 (C-O); 828, 720 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

(E)-N-(4-Метоксибензилиден)гексадекан-1-амин (IIIв). Выход 89 %, т. пл. 30 – 31 °С. Найдено, %: C 80.47; H 11.62; N 3.74. M^+ 359. $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}$. Вычислено, %: C 80.16; H 11.49; N 3.90. M 359.59. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3075, 3040, 3004 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2955, 2919, 2850 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1646 (C=N); 1606, 1579, 1512 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1470 (CH_2); 1305, 1255, 1164, 1029 (C-O); 860, 832, 820, 770, 722 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

(E)-N-(4-Карбоксибензилиден)гексадекан-1-амин (IIIг). Выход 85 %, т. пл. 98 – 99 °С. Найдено, %: C 77.58; H 10.76; N 3.31. M^+ 373. $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 77.16; H 10.52; N 3.75. M 373.57. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3060, 3040 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2956, 2924, 2850 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1700, 1682 (C=O); 1644 (C=N); 1610, 1572 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1471 (CH_2); 769, 719, 697 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

(E)-N-(2,4-Дигидроксибензилиден)гексадекан-1-амин (IIIд). Выход 86 %, т. пл. 52 – 53 °С. Найдено, %: C 76.87; H 11.04; N 3.56. M^+ 361. $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.40; H 10.87; N 3.87. M 361.56. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3060, 3040 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2955, 2920, 2850 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1644 (C=N); 1612, 1534 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1467 (CH_2); 1228, 1174, 1120 (C-O); 769, 720, 697 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

(E)-N-(2-Гидрокси-3-метоксибензилиден)гексадекан-1-амин (IIIе). Выход 88 %, т. пл. 45 – 46 °С. Найдено, %: C 76.98; H 11.12; N 3.44. M^+ 375. $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.75; H 11.00; N 3.73. M 375.59. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3045, 3010 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2953, 2920, 2850 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1634 (C=N); 1606, 1580 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1471 (CH_2); 1254, 1169, 1077 (C-O); 783, 742, 718 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

(E)-N-(3-Гидрокси-4-метоксибензилиден)гексадекан-1-амин (IIIж). Выход 86 %, т. пл. 77 – 78 °С. Найдено, %: C 77.13; H 11.23; N 3.40. M^+ 375. $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.75; H 11.00; N 3.73. M 375.59. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3081, 3049, 3028 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2953, 2921, 2848 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1650 (C=N); 1605, 1587, 1533 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1465 (CH_2); 1280, 1251, 1230, 1177, 1133, 1032 (C-O); 789, 761, 723 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

(E)-N-(4-Гидрокси-3-метоксибензилиден)гексадекан-1-амин (IIIз). Выход 88 %, т. пл. 46 – 47 °С. Найдено, %: C 77.04; H 11.14; N 3.48. M^+ 375. $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.75; H 11.00; N 3.73. M 375.59. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3070, 3060, 2998 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); 2954, 2919, 2850 ($\text{CH}_{\text{алиф.}}$); 1646 (C=N); 1590, 1516, 1430 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$); 1468 (CH_2); 1285, 1230, 1029, 1029 (C-O); 870, 824, 780, 740, 721 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$).

(E)-N-(3,4-Диметоксибензилиден)гексадекан-1-амин (IIIи). Выход 90 %, т. пл. 48 – 49 °С. Найдено, %: *C* 77.29; *H* 11.15; *N* 3.26. M^+ 389. $C_{25}H_{43}NO_2$. Вычислено, %: *C* 77.07; *H* 11.12; *N* 3.59. *M* 389.58. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3070, 3080, 3004 ($CH_{аром.}$); 2955, 2916, 2850 ($CH_{алиф.}$); 1641 ($C=N$); 1602, 1585, 1514, 1419 ($C=C_{аром.}$); 1471 (CH_2); 1265, 1239, 1163, 1137, 1022 ($C-O$); 872, 811, 740, **715** ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(4-Гидрокси-3-этоксibenзилиден)гексадециламин (IIIк). Выход 87 %, т. пл. 48 – 49 °С. Найдено, %: *C* 77.32; *H* 11.25; *N* 3.26. M^+ 389. $C_{25}H_{43}NO_2$. Вычислено, %: *C* 77.07; *H* 11.12; *N* 3.59. *M* 389.58. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3070, 3035, 3000 ($CH_{аром.}$); 2960, 2918, 2850 ($CH_{алиф.}$); 1643 ($C=N$); 1588, 1514, 1428, 1355 ($C=C_{аром.}$); 1472 (CH_2); 1284, 1235, 1194, 1170, 1128, 1044 ($C-O$); 870, 824, 760, 720 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(4-Метокси-3-этоксibenзилиден)гексадециламин (IIIл). Выход 89 %, т. пл. 37 – 38 °С. Найдено, %: *C* 77.52; *H* 11.35; *N* 3.20. M^+ 403. $C_{26}H_{45}NO_2$. Вычислено, %: *C* 77.37; *H* 11.24; *N* 3.47. *M* 403.64. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3004 ($CH_{аром.}$); 2954, 2916, 2850 ($CH_{алиф.}$); 1641 ($C=N$); 1602, 1585, 1514, 1420 ($C=C_{аром.}$); 1471 CH_2 ; 1265, 1240, 1163, 1137, 1022 ($C-O$); 872, 811, 740, 718 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(6-Бром-3,4-диметоксибензилиден)гексадекан-1-амин (IIIм). Выход 90 %, т. пл. 66 – 67 °С. Найдено, %: *C* 64.42; *H* 9.22; *Br* 16.70; *N* 2.74. M^+ 467. $C_{25}H_{42}BrNO_2$. Вычислено, %: *C* 64.09; *H* 9.04; *Br* 17.05; *N* 2.99. *M* 468.51. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3007 ($CH_{аром.}$); 2955, 2918, 2849 ($CH_{алиф.}$); 1634 ($C=N$); 1600, 1506 ($C=C_{аром.}$); 1467 (CH_2); 1270, 1210, 1164, 1030 ($C-O$); 862, 814, 740, 722 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметилen)гексадекан-1-амин (IIIн). Выход 88 %, т. пл. 53 – 54 °С. Найдено, %: *C* 77.48; *H* 10.65; *N* 3.36. M^+ 373. $C_{24}H_{39}NO_2$. Вычислено, %: *C* 77.16; *H* 10.52; *N* 3.75. *M* 373.57. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3010 ($CH_{аром.}$); 2955, 2918, 2850 ($CH_{алиф.}$); 1641 ($C=N$); 1602, 1504 ($C=C_{аром.}$); 1469 (CH_2); 1260, 1096, 1045, 1032, 927 ($C-O$); 820, 790, 720 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-Бензилиденоктадекан-1-амин (IVа). Выход 87 %, т. пл. 34 – 35 °С. Найдено, %: *C* 84.21; *H* 12.23; *N* 3.53. M^+ 357. $C_{25}H_{43}N$. Вычислено, %: *C* 83.96; *H* 12.12; *N* 3.92. *M* 357.62. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3059, 3023 ($CH_{аром.}$); 2954, 2919, 2849 ($CH_{алиф.}$); 1645 ($C=N$); 1581 ($C=C_{аром.}$); 1470 (CH_2); 753, 719, 693 ($CH_{аром.}$).

(E)-4-[(Октадецилимино)метил]фенол (IVб). Выход 91 %, т. пл. 91 – 92 °С. Найдено, %: *C* 80.54; *H* 11.78; *N* 3.31. M^+ 373. $C_{25}H_{43}NO$. Вычислено, %: *C* 80.37; *H* 11.60; *N* 3.75. *M* 373.62. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3082, 3031 ($CH_{аром.}$); 2954, 2919, 2848 ($CH_{алиф.}$); 1644 ($C=N$); 1605, 1579, 1516 ($C=C_{аром.}$); 1469 (CH_2); 1290, 1260 ($C-O$); 828, 720 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(4-Метоксибензилиден)октадекан-1-амин (IVв). Выход 87 %, т. пл. 43 – 44 °С. Найдено, %: *C* 80.83; *H* 11.94; *N* 3.22. M^+ 387. $C_{26}H_{45}NO$. Вычислено, %: *C* 80.56; *H* 11.70; *N* 3.61. *M* 387.64. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3075, 3040, 3005 ($CH_{аром.}$); 2956, 2919, 2849 ($CH_{алиф.}$); 1645 ($C=N$); 1607, 1579, 1512 ($C=C_{аром.}$); 1471 (CH_2); 1304, 1254, 1165, 1028 ($C-O$); 832, 719 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(4-Карбоксибензилиден)октадекан-1-амин (IVг). Выход 88 %, т. пл. 101 – 102 °С. Найдено, %: *C* 78.01; *H* 10.99; *N* 3.10. M^+ 401. $C_{26}H_{43}NO_2$. Вычислено, %: *C* 77.75; *H* 10.79; *N* 3.49. *M* 401.63. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3060, 3040 ($CH_{аром.}$); 2955, 2924, 2850 ($CH_{алиф.}$); 1701, 1680 ($C=O$); 1644 ($C=N$); 1609, 1572 ($C=C_{аром.}$); 1471 (CH_2); 1321, 1292 ($C-O$); 769, 719, 698 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(2,4-Дигидроксибензилиден)октадекан-1-амин (IVд). Выход 88 %, т. пл. 55 – 56 °С. Найдено, %: *C* 77.41; *H* 11.00; *N* 3.28. M^+ 389. $C_{25}H_{43}NO_2$. Вычислено, %: *C* 77.07; *H* 11.12; *N* 3.60. *M* 389.61. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3060, 3040 ($CH_{аром.}$); 2956, 2920, 2850 ($CH_{алиф.}$); 1645 ($C=N$); 1610, 1534 ($C=C_{аром.}$); 1467 (CH_2); 1228, 1172, 1119 ($C-O$); 769, 719, 697 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(2-Гидрокси-3-метоксибензилиден)октадекан-1-амин (IVе). Выход 85 %, т. пл. 43 – 44 °С. Найдено, %: *C* 76.68; *H* 11.48; *N* 3.16. M^+ 403. $C_{26}H_{45}NO_2$. Вычислено, %: *C* 77.37; *H* 11.24; *N* 3.47. *M* 403.64. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3042, 3014 ($CH_{аром.}$); 2955, 2919, 2850 ($CH_{алиф.}$); 1634 ($C=N$); 1606, 1582 ($C=C_{аром.}$); 1471 (CH_2); 1254, 1169, 1078 ($C-O$); 782, 742, 718 ($CH_{аром.}$).

(E)-N-(3-Гидрокси-4-метоксибензилиден)октадекан-1-амин (IVж). Выход 85 %, т. пл. 72 – 73 °С. Найдено, %: *C* 77.84; *H* 11.42; *N* 3.04. *M*⁺ 403. *C*₂₆*H*₄₅*NO*₂. Вычислено, %: *C* 77.37; *H* 11.24; *N* 3.47. *M* 403.64. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3081, 3042, 3027 (*CH*_{аром.}); 2954, 2920, 2848 (*CH*_{алиф.}); 1649 (*C=N*); 1605, 1587, 1532 (*C=C*_{аром.}); 1466 (*CH*₂); 1279, 1251, 1230, 1176, 1133, 1031 (*C-O*); 789, 761, 721 (*CH*_{аром.}).

(E)-N-(4-Гидрокси-3-метоксибензилиден)октадекан-1-амин (IVз). Выход 91 %, т. пл. 60 – 61 °С. Найдено, %: *C* 77.69; *H* 11.32; *N* 3.40. *M*⁺ 403. *C*₂₆*H*₄₅*NO*₂. Вычислено, %: *C* 77.37; *H* 11.24; *N* 3.47. *M* 403.64. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3080, 3040, 3030 (*CH*_{аром.}); 2954, 2917, 2850 (*CH*_{алиф.}); 1644 (*C=N*); 1592, 1517 (*C=C*_{аром.}); 1468 (*CH*₂); 1284, 1236, 1209, 1162, 1027, 1031 (*C-O*); 822, 781, 719 (*CH*_{аром.}).

(E)-N-(3,4-Диметоксибензилиден)октадекан-1-амин (IVи). Выход 88 %, т. пл. 62 – 63 °С. Найдено, %: *C* 77.98; *H* 11.53; *N* 2.91. *M*⁺ 417. *C*₂₇*H*₄₇*NO*₂. Вычислено, %: *C* 77.64; *H* 11.34; *N* 3.35. *M* 417.67. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3076, 3003 (*CH*_{аром.}); 2952, 2914, 2849 (*CH*_{алиф.}); 1640 (*C=N*); 1602, 1585, 1514, 1419 (*C=C*_{аром.}); 1472 (*CH*₂); 1264, 1237, 1163, 1137, 1021 (*C-O*); 870, 811, 740, 716 (*CH*_{аром.}).

(E)-N-(4-Гидрокси-3-этоксibenзилиден)октадециламин (IVк). Выход 93 %, т. пл. 71 – 72 °С. Найдено, %: *C* 77.83; *H* 11.50; *N* 3.08. *M*⁺ 389. *C*₂₇*H*₄₇*NO*₂. Вычислено, %: *C* 77.64; *H* 11.34; *N* 3.35. *M* 417.67. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3060, 3000 (*CH*_{аром.}); 2961, 2918, 2849 (*CH*_{алиф.}); 1642 (*C=N*); 1588, 1514, 1429, 1353 (*C=C*_{аром.}); 1471 (*CH*₂); 1282, 1236, 1193, 1171, 1128, 1044 (*C-O*); 870, 822, 760, 717 (*CH*_{аром.}).

(E)-N-(4-Метокси-3-этоксibenзилиден)октадециламин (IVл). Выход 90 %, т. пл. 57 – 58 °С. Найдено, %: *C* 78.20; *H* 11.19; *N* 2.89. *M*⁺ 431. *C*₂₈*H*₄₉*NO*₂. Вычислено, %: *C* 77.90; *H* 11.44; *N* 3.24. *M* 431.69. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3077, 3004 (*CH*_{аром.}); 2954, 2917, 2850 (*CH*_{алиф.}); 1645 (*C=N*); 1603, 1587, 1515, 1434 (*C=C*_{аром.}); 1467 *CH*₂; 1263, 1239, 1169, 1139, 1049, 1029 (*C-O*); 873, 825, 802, 723 (*CH*_{аром.}).

(E)-N-(6-Бром-3,4-диметоксибензилиден)октадекан-1-амин (IVм). Выход 87 %, т. пл. 68 – 69 °С. Найдено, %: *C* 65.88; *H* 9.32; *Br* 15.72; *N* 2.63. *M*⁺ 495. *C*₂₇*H*₄₆*BrNO*₂. Вычислено, %: *C* 65.31; *H* 9.34; *Br* 16.09; *N* 2.82. *M* 496.56. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3090, 3007 (*CH*_{аром.}); 2955, 2918, 2850 (*CH*_{алиф.}); 1635 (*C=N*); 1601, 1507, 1438, 1394 (*C=C*_{аром.}); 1467 (*CH*₂); 1269, 1211, 1163, 1031 (*C-O*); 863, 813, 740, 721 (*CH*_{аром.}).

(E)-N-(Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметилen)октадекан-1-амин (IVн). Выход 86 %, т. пл. 56 – 57 °С. Найдено, %: *C* 78.04; *H* 10.90; *N* 3.15. *M*⁺ 401. *C*₂₆*H*₄₃*NO*₂. Вычислено, %: *C* 77.75; *H* 10.79; *N* 3.49. *M* 401.63. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3080, 3012 (*CH*_{аром.}); 2955, 2918, 2851 (*CH*_{алиф.}); 1642 (*C=N*); 1603, 1504 (*C=C*_{аром.}); 1469 (*CH*₂); 1260, 1095, 1046, 1033, 926 (*C-O*); 819, 792, 719 (*CH*_{аром.}).

Длинноцепные ароматические бисазометины (IIIо-р, IVо-р). Раствор 5 ммоль диальдегида (Io-р) и 10 ммоль цетиламина (IIa) или октадециламина (IIб) в 50 мл абсолютного метанола кипятили 20 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10 – 15 ч при 5 °С. Бисазометины (IIIо-р, IVо-р) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством метанола и сушили на воздухе.

По данной методике были получены следующие соединения.

(E,E')-N,N'-[(1,1'-Бифенил)-4,4'-диилбис(метанилиден)]бис(гексадекан-1-амин) (IIIо). Выход 86 %, т. пл. 89 – 90 °С. Найдено, %: *C* 84.43; *H* 11.72; *N* 3.86. *M*⁺ 656. *C*₄₆*H*₇₆*N*₂. Вычислено, %: *C* 84.08; *H* 11.66; *N* 4.26. *M* 657.11. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3082, 3018 (*CH*_{аром.}); 2955, 2918, 2848 (*CH*_{алиф.}); 1643 (*C=N*); 1607, 1574 (*C=C*_{аром.}); 1469 (*CH*₂); 815, 718 (*CH*_{аром.}).

(1E,1E',2E,2E')-N,N'-{['-(1,1'-Бифенил)-4,4'-диилбис(проп-2-ен-3-ил-1-илиден)]бис(гексадекан-1-амин) (IIIп). Выход 84 %, т. пл. 169 – 170 °С. Найдено, %: *C* 84.93; *H* 11.28; *N* 3.52. *M*⁺ 708. *C*₅₀*H*₈₀*N*₂. Вычислено, %: *C* 84.68; *H* 11.37; *N* 3.95. *M* 709.18. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3093, 3080, 3045, 3035, 3009 (*CH*_{аром.}); 2956, 2917, 2849 (*CH*_{алиф.}); 1644 (*C=N*); 1639 (*C=C*); 1606, 1510 (*C=C*_{аром.}); 1471 (*CH*₂); 820, 725 (*CH*_{аром.}).

(E,E')-N,N'-8,8'-Бис[(гексадецилимино)метил]-5,5'-диизопропил-3,3'-диметил-[2,2'-бинафтил]-1,1'-6,6',7,7'-гексаол (IIIр). Выход 89 %, т. пл. 108 – 109 °С. Найдено, %: *C*

77.51; *H* 10.24; *N* 2.63. *M*⁺ 964. $C_{62}H_{96}N_2O_6$. Вычислено, %: *C* 77.13; *H* 10.02; *N* 2.90. *M* 965.44. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3385 (*OH*); 3093 ($CH_{аром.}$); 2954, 2922, 2851 ($CH_{алиф.}$); 1641 ($C=N$); 1618 ($C=C_{аром.}$); 1469 (CH_2); 1152 ($C-O$); 838, 770 ($CH_{аром.}$).

(*E,E'*)-*N,N'*-[(1,1'-Бифенил)-4,4'-диилбис(метанилиден)]бис(октадекан-1-амин) (IVo). Выход 84 %, т. пл. 92 – 93 °С. Найдено, %: *C* 84.54; *H* 12.01; *N* 3.52. *M*⁺ 712. $C_{50}H_{84}N_2$. Вычислено, %: *C* 84.20; *H* 11.87; *N* 3.93. *M* 713.22. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3082, 3015 ($CH_{аром.}$); 2956, 2918, 2849 ($CH_{алиф.}$); 1643 ($C=N$); 1608, 1575 ($C=C_{аром.}$); 1469 (CH_2); 816, 719 ($CH_{аром.}$).

(1*E*,1*E'*,2*E*,2*E'*)-*N,N'*-{[(1,1'-Бифенил)-4,4'-диилбис(проп-2-ен-3-ил-1-илиден)]бис(октадекан-1-амин) (IVп). Выход 85 %, т. пл. 175 – 176 °С. Найдено, %: *C* 85.06; *H* 11.77; *N* 3.29. *M*⁺ 764. $C_{54}H_{88}N_2$. Вычислено, %: *C* 84.75; *H* 11.59; *N* 3.66. *M* 765.29. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3094, 3080, 3044, 3035, 3008 ($CH_{аром.}$); 2955, 2916, 2849 ($CH_{алиф.}$); 1643 ($C=N$); 1639 ($C=C$); 1606, 1510, 1391 ($C=C_{аром.}$); 1471 (CH_2); 820, 724 ($CH_{аром.}$).

(*E,E'*)-*N,N'*-8,8'-Бис[(октадецилимино)метил]-5,5'-диизопропил-3,3'-диметил-[2,2'-бинафтил]-1,1'-6,6',7,7'-гексаол (IVр). Выход 90 %, т. пл. 111 – 112 °С. Найдено, %: *C* 77.98; *H* 10.19; *N* 2.30. *M*⁺ 1018. $C_{66}H_{102}N_2O_6$. Вычислено, %: *C* 77.75; *H* 10.08; *N* 2.75. *M* 1019.53. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3388 (*OH*); 3093 ($CH_{аром.}$); 2955, 2922, 2852 ($CH_{алиф.}$); 1642 ($C=N$); 1619 ($C=C_{аром.}$); 1468 (CH_2); 1152 ($C-O$); 838, 771 ($CH_{аром.}$).

Длинноцепные ароматические амины (Va, б, е, VIa, б, е). Раствор 5 ммоль азометина (IIIa, б, е, IVa, б, е), 10 ммоль $NaBH_4$, 30 ммоль ледяной уксусной кислоты в 50 мл абсолютного эфира оставляли на 18 – 20 ч при 20 – 25 °С. Раствор промывали водой и 5%-ным раствором $NaHCO_3$, растворитель удаляли в вакууме. Остаток очищали перекристаллизацией из смеси бензола с гексаном или колоночной хроматографией на силикагеле (100-160 мкм, элюент – бензол).

По данной методике были получены следующие соединения.

***N*-(Бензил)гексадециламин (Va).** Выход 75 %, т. пл. 26 – 27 °С. Найдено, %: *C* 83.58; *H* 12.65; *N* 3.78. *M*⁺ 331. $C_{23}H_{41}N$. Вычислено, %: *C* 83.31; *H* 12.46; *N* 4.22. *M* 331.58. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3408 (*NH*); 3084, 3063, 3029 ($CH_{аром.}$); 2954, 2918, 2850, 2806 ($CH_{алиф.}$); 1600 ($C=C_{аром.}$); 1472 (CH_2); 789, 732, 694 ($CH_{аром.}$).

***N*-(4-Гидроксибензил)гексадециламин (Vб).** Выход 80 %, т. пл. 60 – 61 °С. Найдено, %: *C* 79.90; *H* 12.03; *N* 3.71. *M*⁺ 347. $C_{23}H_{41}NO$. Вычислено, %: *C* 79.48; *H* 11.89; *N* 4.03. *M* 347.58. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3410 (*NH*); 3082, 3063, 3030 ($CH_{аром.}$); 2956, 2917, 2850 ($CH_{алиф.}$); 1613, 1596 ($C=C_{аром.}$); 1467 (CH_2); 1557 ($C-O$); 825, 778, 622 ($CH_{аром.}$).

***N*-(2-Гидрокси-3-метоксибензил)гексадециламин (Ve).** Выход 77 %, т. пл. 26 – 27 °С. Найдено, %: *C* 76.82; *H* 11.36; *N* 3.44. *M*⁺ 377. $C_{24}H_{43}NO_2$. Вычислено, %: *C* 76.34; *H* 11.48; *N* 3.71. *M* 377.60. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3408 (*NH*); 3080, 3053, 3010 ($CH_{аром.}$); 2958, 2917, 2848 ($CH_{алиф.}$); 1588, 1570 ($C=C_{аром.}$); 1467 (CH_2); 1250, 1202, 1075, 1042 ($C-O$); 827, 770, 629 ($CH_{аром.}$).

***N*-(Бензил)октадециламин (VIa).** Выход 78 %, т. пл. 27 – 28 °С. Найдено, %: *C* 83.66; *H* 12.54; *N* 3.23. *M*⁺ 359. $C_{25}H_{45}N$. Вычислено, %: *C* 83.49; *H* 12.61; *N* 3.89. *M* 331.58. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3407 (*NH*); 3085, 3062, 3029 ($CH_{аром.}$); 2955, 2918, 2850, 2806 ($CH_{алиф.}$); 1601 ($C=C_{аром.}$); 1472 (CH_2); 789, 733, 694 ($CH_{аром.}$).

***N*-(4-Гидроксибензил)октадециламин (VIб).** Выход 79 %, т. пл. 63 – 64 °С. Найдено, %: *C* 80.24; *H* 12.29; *N* 3.35. *M*⁺ 375. $C_{25}H_{45}NO$. Вычислено, %: *C* 79.94; *H* 12.07; *N* 3.73. *M* 375.63. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3410 (*NH*); 3080, 3063, 3030 ($CH_{аром.}$); 2957, 2917, 2852 ($CH_{алиф.}$); 1613, 1596 ($C=C_{аром.}$); 1467 (CH_2); 1557 ($C-O$); 825, 778, 620 ($CH_{аром.}$).

***N*-(2-Гидрокси-3-метоксибензил)октадециламин (VIe).** Выход 76 %, т. пл. 27 – 28 °С. Найдено, %: *C* 77.25; *H* 11.85; *N* 3.16. *M*⁺ 405. $C_{26}H_{47}NO_2$. Вычислено, %: *C* 76.98; *H* 11.68; *N* 3.45. *M* 405.66. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3408 (*NH*); 3080, 3053, 3010 ($CH_{аром.}$); 2958, 2917, 2848 ($CH_{алиф.}$); 1588, 1570 ($C=C_{аром.}$); 1467 (CH_2); 1250, 1202, 1075, 1042 ($C-O$); 827, 770, 629 ($CH_{аром.}$).

ВЫВОДЫ

1. Разработан удобный и масштабируемый способ получения длинноцепных замещенных ароматических азометинов, содержащих гидроксильные и простые эфирные группы конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда, их гомологов и аналогов с цетиламином или октадециламином.

2. Разработана методика восстановления длинноцепных ароматических азометинов триацетилксиборгидридом натрия с высокими выходами.

3. Впервые синтезировано 38 новых соединений – потенциальных субстратов для формирования на их основе пленок Ленгмюра-Блоджетт.

4. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H – и хромато-масс-спектрами.

Витебский государственный технологический университет

Список использованных источников

1. Першина, Л. А. Ванилин и его производные как потенциальное сырье для синтеза биологически активных соединений / Л. А. Першина, М. В. Ефанов // Хим. раст. сырья. – 1997. – № 2. С. – 42-45.
2. Блинов, Л. М. Ленгмюровские пленки / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – № 3. С. – 443-480.
3. Голоудина, С. И. Технология Ленгмюра-Блоджетт / С. И. Голоудина, В. В. Лучинин // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 9. – С. 1499 – 1503.
4. Ковальчук, М. В. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт / М. В. Ковальчук, В. В. Клечковская, Л. А. Фейгин // Природа. – 2003. – № 11. – С. 11–19.
5. Ковальчук, М. В. Органические наноматериалы, наноструктуры и нанодиагностика / М. В. Ковальчук // Вестн. РАН. – 2003. – Т. 73. – № 5. С. – 405-411.
6. Азарко, В. А. Пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства ароматических азометинов ванилинового ряда / В. А. Азарко, Е. А. Дикусар, В. И. Поткин, Н. Г. Козлов, А. П. Ювченко // Оптика неоднородных структур – 2007 : материалы международной научно-практической конференции (2 – 3 октября 2007 г.) // МГУ им. А. А. Кулешова. – Могилёв, 2007. – С. 27-30.
7. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение / А. А. Абрамзон. – Ленинград : Химия, 1981. – 304 с.
8. Дайер, Д. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений / Д. Р. Дайер. – Москва : Химия, 1970. – С. 92-93.
9. Esteves-Souza, A. Estudo experimental e teórico da redução de bases de Schiff derivadas da 3,3-difenilpropilamina / A. Esteves-Souza, A. Echevarria, C.M.R. Sant'Anna // Quim. Nova. – 2004. – Vol. 27. – С. 72-76.

Статья поступила в редакцию 19.03.2012