

М. А. Михалева, Е. С. Серебрякова, М. В. Лосева

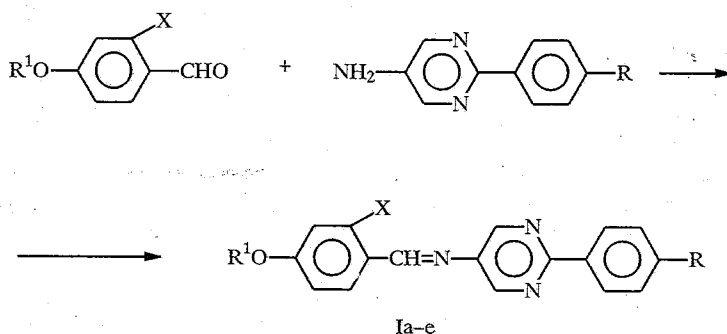
СИНТЕЗ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 5-АМИНО-2-АРИЛПИРИМИДИНОВ ТИПА СТРУКТУРНО-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АНИЛОВ

Изучены жидкокристаллические свойства синтезированных алкоксизамещенных 5-салицилиденамино-2-фенилпиримидинов в сравнении с соответствующими бензилиденпроизводными и в зависимости от заместителей.

Жидкие кристаллы группы азометинов вызывают широкий интерес благодаря своим практически полезным свойствам (невысоким температурам фазовых переходов и вязкости, хорошей ориентации на подложке и др.) [1—], а их относительно малая стабильность компенсируется как более совершенной техникой изготовления ячеек, так и использованием производных салицилового альдегида — стабилизированных азометинов за счет внутримолекулярной водородной связи [1, 4]. Производные салицилиденанилинов широко изучены и представляют собой один из основных классов соединений, реально используемых в качестве смектической С матрицы [5, 6].

Среди гетероциклических производных жидкокристаллических азометинов систематически изучены только производные пиридина (например, [7, 8]). С учетом практически важного значения производных 2-арилпиримидинов как компонентов жидкокристаллических материалов [6, 9] в данной работе продолжены исследования малоизученных азометинов 2-арил-5-аминопиримидинов [10], синтезированы их аналоги, содержащие внутримолекулярную водородную связь, и рассмотрено влияние структуры азометинов I на мезоморфное поведение.

Замещенные 5-бензилиденамино-2-фенилпиримидины (Ia—e) синтезированы конденсацией соответствующих 5-амино-2-арилпиримидинов с алкоксибензальдегидами при кипячении в толуоле в присутствии пиперидина.



Ia, в, д R = OC₄H₉; Ib R = OC₆H₁₃; Ic, e R = C₆H₁₃; Ia, б R¹ = C₆H₁₃; Ib, г R¹ = C₉H₁₉;
Id, e R = —CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃; Ia, б X = H; Ib—e X = OH

Дополнительные исследования жидкокристаллической фазы полученного ранее смектического жидкокристаллического 5-(*n*-октилоксибензилиден-амино)-2-бутилоксипириимидина (II) [10] показали, что его смектическая мезофаза относится к типу А, в то время как анилы I с 2-арилпириимидиновым фрагментом кроме смектики А склонны к образованию

Таблица 1

Мезоморфные свойства анилов Ia—e

Соединение	R ¹	R	X	Температуры фазовых переходов, °C				Выход, %
				K-Sc	Sc-SA	SA-N	N-I	
Ia	C ₆ H ₁₃	OC ₄ H ₉	H	108,9	183,5	213,0	241,5	[10]
Iб	C ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	H	107,1	185,5	214,4	230,1	[10]
Iв	C ₉ H ₁₉	OC ₄ H ₉	ОН	104,7	235,5	250,6	251,5	73
Iг	C ₉ H ₁₉	C ₆ H ₁₃	ОН	82,9	218,5		231,0	85
Id	C ₅ H ₁₁ *	OC ₄ H ₉	ОН	191,2*		204,3*	234,5	82
Ie	C ₅ H ₁₁ *	C ₆ H ₁₃	ОН	177,3*	184,7	206,7*	209,2	80
II				85,9		177,3		[10]

смектики С в широком интервале температур. Соединения Ia,б имеют интервал смектики С около 80 °C, а у соединений, содержащих внутримолекулярную водородную связь (Iв,г), интервал смектической С мезофазы расширяется до 130 °C, причем это расширение происходит, в основном, за счет повышения термостабильности. Найденные тенденции в проявлении жидкокристаллических свойств салицилиденаминопиримидинами согласуются с отмеченными в литературе для салицилиденанилинов — усиление мезогенных свойств в результате увеличения анизотропии электронной поляризуемости вследствие электронной делокализации по ароматическому и хелатному кольцам [11, 12] и увеличение тенденции к проявлению смектогенности из-за уплотнения молекулы, вызванного уменьшением угла поворота N-арильной группы при наличии внутримолекулярной водородной связи [11, 13].

Введение в молекулу салицилиденаминопиримидина хиральной 2-метилбутильной группы — широко применяемого фрагмента при конструировании молекул низкоплавких смектиков С* [1, 5] — отрицательно сказалось на жидкокристаллических свойствах. В анилах Id,е существенно повысилась температура перехода в мезофазу (T_{пл}) и в результате произошло заметное сужение интервалов как мезоморфного состояния в целом (до 30...40 °C), так и смектики С в частности (до 7...13 °C). В отличие от диалкоксианилов Ia—в производное Id не имеет смектической мезофазы А.

В о-оксипроизводных Iв,г,е с усилением проявления смектических свойств происходит подавление проявления нематических — в анилах Iв,е наблюдается сильное сужение интервала нематической мезофазы (до ~1 °C) и даже ее исчезновение в арилалкильном производном Iг.

Для салицилиденаминопиримидинов Iв,г были измерены теплоты фазовых переходов кристалл—Sc, Sc—SA и N—I, но для соединения Iв переход SA—N измерить не удалось из-за близости к нему перехода N—I.

Таблица 2

Теплоты фазовых переходов анилов Iв,г

Соединение	ΔH°, ккал/моль		
	K-Sc	Sc-SA	N-I
Iв	6,72		1,45
Iг	8,11	0,14	2,07

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры фазовых переходов, типы мезофаз анилов Ia—e, II и теплоты фазовых переходов анилов Ib,g определяли термической микроскопией на нагревательном столике Mettler FP-52 с поляризационным микроскопом ПОЛИАМ-211 и дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-111 фирмы Setaram. УФ спектры снимали на спектрофотометре Specord UV-vis в спирте. Используемые обозначения: К — кристаллическая, S — смектическая, N — нематическая фаза, I — изотропный расплав.

Данные элементного анализа анилов Ib—e соответствуют вычисленным.

2-(*n*-Бутилоксифенил)- и 2-(*n*-гексилоксифенил)-5-аминопиримидины [10], 2-(*n*-гексифенил)-5-аминопиримидин [14], *n*-алкоксисалициловые альдегиды [15] и (S)-*n*-(2-метилбутилокси)салициловый альдегид [5] были синтезированы по описанным ранее методикам.

Синтез азометинов Ib—e. Смесь 3,4 ммоль 5-амино-2-арилпиримидина и 3,4 ммоль замещенного бензальдегида кипятят 5...6 ч в 10 мл толуола с 3 каплями пиперидина. Горячий раствор фильтруют, охлаждают до 10...15 °C, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают соединения Ib,g из смеси спирт—толуол, 10 : 1, а соединения Id,e — из смеси бензол—метанол, 1 : 1. УФ спектры, $\lambda_{\max}$ (lg ϵ): анила Ib 210(4,02), 312 перегиб (3,90), 367 нм (4,12); анила Ig 206(4,52), 306(4,39), 362 нм (4,48).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demus D., Zschke H. // Flüssige Kristalle in Tabellen. II. — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984.
2. Brown J. W., Byron D. J., Southcott M., Wilson R. C., Guillon D., Hong Hi-Jun. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1988. — Vol. 159. — P. 37.
3. Gupta R., Vora R. A. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1993. — Vol. 66. — P. 469.
4. Hasegawa H., Matsunaga Y., Miyajima N. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1991. — Vol. 64. — P. 296.
5. Otterholm B., Nilsson M., Lagerwall S. T., Skarp K. // Liq. Cryst. — 1987. — Vol. 2. — P. 757.
6. Адоменас П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1989. — Т. 53. — С. —1860.
7. Demus D., Demus H., Zschke H. // Flüssige Kristalle in Tabellen. I. — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. — S. 256.
8. Barbera J., Marcos M., Serrano J. L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1987. — Vol. 149. — P. 225.
9. Schadt M., Buchecker R., Leenhouts F., Boller A., Villiger A., Petrzilka M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1986. — Vol. 139. — P. 1.
10. Михалева М. А., Лазарева В. Т., Гребенкин М. Ф., Савельев В. А., Мамаев В. П. // ХГС. — 1982. — № 11. — С. 1545.
11. Cerrada P., Marcos M., Serrano J. L., Jaime C. // J. Mol. Struct. — 1989. — Vol. 193. — P. 147.
12. Бахшиев Н. Г., Болотин Б. М., Ковишук А. П., Свердлова О. В., Томилин М. Г., Этинген Н. Б. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1983. — Т. 38. — С. 429.
13. Norinder U. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1987. — Vol. 149. — P. 195.
14. Кизнер Т. А., Михалева М. А., Серебрякова Е. С. // ХГС. — 1990. — № 6. — С. 801.
15. Сафина Р. У., Болотин Б. М., Этинген Н. Б., Кузнецова Е. Т. // ЖВХО. — 1983. — № 5. — С. 116.