

М. А. Михалева, Б. М. Болотин, Т. А. Кизнер,
Е. С. Серебрякова

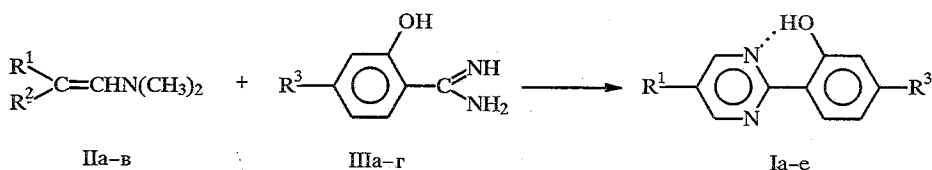
ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ МЕЗОГЕНЫ. СИНТЕЗ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-*o*-ОКСИАРИЛПИРИМИДИНОВ

Синтезированы 5-алкил(алкокси)-2-(*o*-окси-*n*-алкоксифенил)пиримидины и рассмотрено влияние группы OH на мезоморфизм. Найдено, что в двухкольчатых *o*-оксиарилпиримидинах образующая внутримолекулярную водородную связь группа OH, находящаяся в *o*-положении, повышает $T_{пл}$, ингибирует проявление нематических свойств и способствует появлению смектики А.

Соединения, образующие мезофазу с участием водородных связей, имеют множество аспектов в проявлении мезоморфизма [1, 2] и для исследования закономерностей его проявления идет поиск новых моделей гидроксилсодержащих мезогенов [3—7].

Для новой серии жидкокристаллических трехкольчатых 5-арил-2-(*o*-оксиарил)пиримидинов ранее было показано, что по сравнению с 2,5-диарилпиримидинами наличие группы OH в *o*-положении, образующей внутримолекулярную водородную связь, приводит к расширению интервала жидкокристаллического состояния, понижению $T_{пл}$, ингибированию нематических свойств на фоне увеличения склонности к смектогенности, особенно широкотемпературной смектике С [8].

В данной работе мы продолжили исследование влияния фрагмента, образующего внутримолекулярную водородную связь, на мезоморфизм на примере двухкольчатых *o*-оксиарилпиримидинов I. Группа алкил, алкоксизамещенных 2-арилпиримидинов интенсивно исследована как низкоплавкие стабильные жидкие кристаллы [9—12], широко используемые в различных жидкокристаллических композициях (например, [13—15]). 5-Алкилпроизводные Ia—в были получены взаимодействием акролеинов IIа,б с соответствующими *o*-оксиамидами III [8], а 5-нонилоксипиримидин Iг был получен алкилированием 5-оксипиримидина на Id, синтезированного по разработанной в работе [16] схеме из соответствующего 5-(диметиламинометиленамино)пиримидина Iе.



I, IIа $R^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$; I, IIб, IIв $R^1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$; Iе, IIв $R^1 = \text{N}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$; Iг $R^1 = \text{OC}_9\text{H}_{19}$; Id $R^1 = \text{OH}$; IIа,б $R^2 = \text{CHO}$; IIв $R^2 = \text{CH}=\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{ClO}_4$; I, IIIа $R^3 = \text{OC}_4\text{H}_9$; I, IIIб $R^3 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$; I, IIIв $R^3 = \text{H}$; Iг—е, IIIг $R^3 = \text{OC}_9\text{H}_{19}$

Полученные *o*-оксифенилпиримидины Ia,б,г проявили жидкокристаллические свойства, рассмотренные в сравнении со свойствами соответствующих *o*-алкоксианалогов — 5-гексил-2-(*n*-бутилоксифенил)- (40 N 53° I, IVа), 5-октил-2-(*n*-октилоксифенил)- (28 Sc 55 SA 62 N 68° I, IVб [9]) и 5-нонилокси-2-(*n*-нонилоксифенил)- (65 Sc 97 SA 101° I, IVв [10])

пиримидинов. Для всех гидроксилсодержащих жидких кристаллов наблюдается повышение $T_{пл}$, достигающее в случае Ib почти 30 °С, а также повышение термостабильности мезофазы для Ia,б, но в целом интервал жидкокристаллического состояния несколько расширен только у Ia. В этом влияние *о*-оксиарильного фрагмента в двухкольчатых оксиарилпиримидинах отличается от его влияния в трехкольчатых диарилпроизводных [8]. Однако наблюдается также ингибирование нематических свойств — исчезновение нематической мезофазы в пиримидинах Ia,б по сравнению с пиримидинами IVa,б — с превалированием смектики. В отличие от трехкольчатых производных [8] соединения Ia,б характеризуются проявлением только смектики А, термостабильность которой в *о*-оксипиримидине Ib заметно выше соответствующей в аналоге IVб.

Попытка повлиять на тип мезофазы введением несимметричности в замещений молекулы была неудачной, поскольку структурных предпосылок в соединении Iv оказалось недостаточно для проявления мезоморфизма. Удлинение алкильных цепей заместителей, использованное в динилокси-пиримидине Ig, сглаживает влияние внутримолекулярной водородной связи на мезоморфные свойства, и соединение Ig проявляет смектический мезоморфизм в сходной температурной области и лишь в несколько более узком интервале, чем не содержащий внутримолекулярной водородной связи аналог IVв.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры фазовых переходов, тип мезофаз и теплоты фазовых переходов пиримидина Ib определяли термической микроскопией на столике типа Boettius с визуальным устройством РНМК-05 и сканирующем микрокалориметре DSC-111 фирмы Setaram. Обозначения: S — смектическая, N — нематическая мезофазы, I — изотропный расплав.

Данные элементного анализа соединений на С, Н, N соответствуют вычисленным.

5-Гексил-2-(*о*-окси-*п*-бутилоксифенил)пиримидин (Ia, C₂₀H₂₈N₂O₂). К кипящей суспензии 4,6 г (25 ммоль) акролеина IIa и 4,2 г (20 ммоль) бензамидина IIIa в 40 мл пиридина добавляют по каплям раствор метилата натрия, приготовленного из 0,46 г (20 ммоль) Na и 10 мл метанола, и кипятят 10 ч. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С и выливают в 150 мл воды, подкисленной конц. HCl до pH 3. Экстрагируют (3 × 100 мл) CHCl₃, сушат, отгоняют хлороформ и остаток пропускают через колонку с Al₂O₃ в системе петролейный эфир (40...60 °С)—CHCl₃, 20 : 1, повторяя операцию четырежды. Выход пиримидина Ia 0,55 г (8%). Температуры фазовых переходов 50,7 Sd 71 °С I. M⁺ 328,2162.

5-Октил-2-(*о*-окси-*п*-октилоксифенил)пиримидин (Iб, C₂₆H₄₀N₂O₂). К кипящей суспензии 3,59 г (17 ммоль) акролеина IIб и 3 г (11 ммоль) бензамидина в 60 мл спирта при перемешивании добавляют по каплям раствор метилата натрия, приготовленного из 0,25 г (11 ммоль) Na и 15 мл метанола, и кипятят 20 ч. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, отфильтровывают осадок, промывают его спиртом и перекристаллизуют 3 раза из спирта. Выход пиримидина Ib 1,98 г (44%). Температуры фазовых переходов (ΔH° ккал/моль): 60,8 (4,19) Sd 90,8 °С (1,63) I.

5-Октил-2-(*о*-оксифенил)пиримидин (Iв, C₁₈H₂₄N₂O). К смеси 1,27 г (6 ммоль) акролеина IIб и 0,68 г (5 ммоль) амидина IIIв в 10 мл спирта добавляют раствор метилата натрия, приготовленного из 0,12 г (5 ммоль) Na и 5 мл метанола, и кипятят 20 ч. Реакционную смесь упаривают, остаток растирают с 20 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизуют его 3 раза из 40% спирта. T_{пл} 35...36 °С. Выход пиримидина Iв 0,63 г (44%).

5-Нонилокси-2-(*о*-окси-*п*-нонилоксифенил)пиримидин (Ig, C₂₈H₄₄N₂O₃). Смесь 4,08 г (12 ммоль) оксипиримидина Id, 2,48 г (12 ммоль) бромистого нонила, 2,0 г (36 ммоль) КОН в 120 мл спирта кипятят 8 ч, отфильтровывают осадок, промывают его хлороформом и последний объединяют со спиртовым фильтратом. Органические растворители отгоняют и остаток пропускают через колонку с Al₂O₃, элюент петролейный эфир, 70...100 °С. Растворитель отгоняют и остаток повторно пропускают через колонку с Al₂O₃, промывая сначала гексаном, а затем смесью гексан—этилацетат, 5 : 1, затем смесь делят методом ТСХ на силикагеле в системе гексан—этилацетат, 5 : 1, отбирая фракцию с R_f 0,55. Получают 0,13 г пиримидина Ig, образующего смектическую мезофазу с интервалом 69...95 °С. M⁺ 456,3337.

5-Окси-2-(*о*-окси-*п*-нонилоксифенил)пиримидин (Id, C₁₉H₂₆N₂O₃). Смесь 1 г (2,6 ммоль) пиримидина Ie и 20 мл 2М H₂SO₄ кипятят 1,5 ч, отфильтровывают зеленоватый осадок, промывают его 10% раствором NaHCO₃, водой и ацетоном от примеси побочного 5-аминпроизводного. Выход пиримидина Id 0,31 г (35%). T_{пл} 128...132 °С. R_f 0 30 (CHCl₃—спирт, 20:1). M⁺ 330,1961.

5-Диметиламинометиленамино-2-(*о*-окси-*п*-нонилоксифенил)пиримидин (Ie, C₂₂H₃₂N₄O₂). К кипящему раствору 4,17 г (15 ммоль) амидина IIIг и 4,45 г (15 ммоль) триметиниевой соли Iв в 40 мл сухого пиридина добавляют по каплям раствор метилата натрия, приготовленного из 0,35 г (15 ммоль) Na и 10 мл метанола, и кипятят 10 ч. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, выливают в 200 мл воды, подкисленной конц. HCl, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Остаток перекристаллизовывают 3 раза из спирта и очищают на колонке с силикагелем, элюент хлороформ. Хлороформ отгоняют и остаток перекристаллизовывают из метанола. T_{пл} 78...80 °С. Выход пиримидина Ie 2,37 г (41%). M⁺ 384,2505.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eidenschink R. // *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* — 1989. — Vol. 28. — P. 1424.
2. Kato K. // *Kagaku to Kogyo.* — 1992. — Vol. 45. — P. 269. — С. А. — 1992. — Vol. 117. — 59123.
3. Kato T., Wilson P. G., Fujishima A., Frechet J. M. J. // *Chem. Lett.* — 1990. — N 11. — P. 2003.
4. Taniguchi H., Ozaki M., Nakao K., Yoshino K., Yamasaki N., Satoh K. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1989. — Vol. 167. — P. 191.
5. Brienne M.-J., Gabard J., Lehn J.-M., Stibor I. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1989. — N 24. — P. 1868.
6. Mueller K., Arker U., Deutscher H. J., Kresse H. // *Liq. Cryst.* — 1992. — Vol. 12. — P. 1013.
7. Ходжаева В. Л., Константинов И. И., Зашкин В. Г., Богатырева И. К., Лукин Н. Ю. // *Высокомолекуляр. соед.* — 1993. — Т. 35. — С. 388.
8. Михалева М. А., Болотин Б. М., Серебрякова Е. С., Сафина Р. У., Кизнер Т. А., Склярова Е. Г. // *ХГС.* — 1992. — № 3. — С. 377.
9. Zschke H. // *J. Pract. Chem.* — 1975. — Bd 317. — S. 617.
10. Pat. 260077 Eur. / Sakurai T., Yokota T., Komatsu E., Mikami N., Higuchi R., Takeuchi K. // С. А. — 1988. — Vol. 109. — 201674.
11. Kiefer R., Baur G. // *Liq. Cryst.* — 1990. — Vol. 7. — P. 815.
12. Nakamura S., Nohira H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1990. — Vol. 185. — P. 199.
13. Pat. 3831226 Ger. Offen / Dübal H.-R., Escher C., Hemmerling W., Müller I., Ohlendorf D., Wingen R. // *РЖХим.* — 1990. — 5H219II.
14. Pat. 454157 Eur. / Saito S., Inoue H., Fukushima M., Terashima K., Kikuchi M., Murashiro K. // С. А. — 1992. — Vol. 116. — 117441.
15. Pat. 04-178370 Jap. / Nigorikawa K., Ichihashi M. // С. А. — 1993. — Vol. 118. — 30166.
16. Кизнер Т. А., Михалева М. А., Серебрякова Е. С. // *ХГС.* — 1990. — № 6. — С. 801.