

М. А. Михалева, Г. А. Игонина, В. А. Савельев

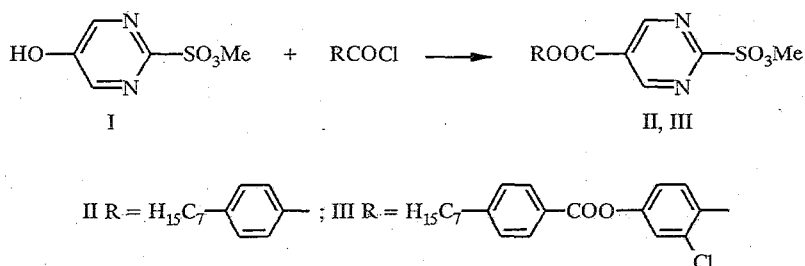
СИНТЕЗ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЗАМЕЩЕННЫХ 5-(АРИЛКАРБОНИЛОКСИ)-
2-(*n*-ЦИАНОФЕНИЛ)ПИРИМИДИНОВ

На основе 5-окси-2-(*n*-цианофенил)пиримидина получены жидкокристаллические *n*-замещенные бензоаты, бифенилкарбоксилаты и бензоилоксибензоаты. Отмечено проявление эфирами нематогенности под влиянием *n*-цианофенильной группировки и рассмотрено появление смектической мезофазы при варьировании кольцевого остова кислотного фрагмента молекулы.

У жидких кристаллов в несимметрично замещенных молекулах мезоморфные свойства достаточно сложны и сильно зависят от электростатических и геометрических особенностей связей. В целом нематические свойства молекул могут обсуждаться в плане молекулярной геометрической и поляризационной анизотропии, а смектические — как результат локальных латеральных взаимодействий, среди которых диполь-дипольное играет важнейшую роль в промотировании термической стабильности смектической мезофазы [1]. Так, например, полярные жидкие кристаллы, содержащие нитро- или цианогруппы, благодаря сильному диполь-дипольному взаимодействию образуют в мезофазе антипараллельные димеры [2] и склонны к проявлению нематических свойств [3—5], а для карбонилокси-*n*-фениленовых систем характерен смектический полиморфизм, сильно зависящий от ориентации сложноэфирной группы относительно концевых заместителей [1, 6].

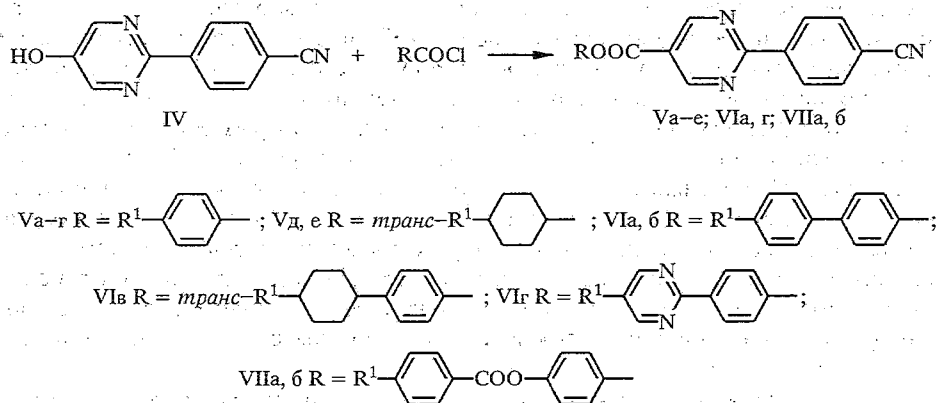
При изучении влияния молекулярной структуры сильнополярных пиримидиновых жидких кристаллов со сложноэфирными мостиками на мезоморфные свойства [7—10] была предпринята попытка получения пиримидиновых аналогов известных нематических *n*-цианофениловых эфиров *n*-(арилкарбонилокси)бензойных кислот [11] последовательным замещением бензольных колец на пиримидиновые. Эфиры, содержащие фрагмент 5-алкилпиримидин-2-карбоновой кислоты, проявили нематические свойства в широком интервале температур [8]. Однако необходимый для синтеза других аналогов 5-окси-2-цианопиримидин получить не удалось ни дебензилированием 5-бензилокси-2-цианопиримидина, ни замещением метилсульфонильной группы на цианогруппу в 5-окси-2-метилсульфонилпиримидине (I). Полученные на основе оксипиримидина I эфиры II и III жидкокристаллическими свойствами не обладали.

Схема 1



Исходя из того, что среди низкоплавких жидкокристаллических производных пиримидина наиболее благоприятным для образования мезофазы является плоский 2-арилпиримидиновый фрагмент [12, 13], а также учитывая, что введение арильной группы стабилизирует функциональные производные пиримидина [14], мы использовали в синтезе жидкокристаллических сложноэфирных производных пиримидина бициклическую систему — 5-окси-2-(*n*-цианопенил)пиримидин (IV), полученный кислотным гидролизом 5-(диметиламинометиленамино-2-(*n*-цианопенил)-пиримидина [15]. На основе соединения IV были получены содержащие три цикла эфиры (Va—e), а также моно- (VIa—г) и диэфиры (VIIa,б), включающие четыре цикла. Варьируя остов молекулы при сохранении концевой цианогруппы, способствующей проявлению нематогенности, мы рассмотрели закономерности появления последней в таких структурах в том числе и в сравнении со склонными к проявлению смектических свойств аналогичными эфирами, не содержащими концевой группы CN [10]. Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

Схема 2



Va,д R¹ = C₄H₉; Vб,е R¹ = C₆H₁₃; Vв R¹ = OC₄H₉; Vг R¹ = OC₇H₁₅; VIa R¹ = C₅H₁₁;
 VIб, VIIa R¹ = C₇H₁₅; VIв R¹ = C₃H₇; VIг R¹ = OC₈H₁₇; VIIб R¹ = OC₆H₁₃

Все полученные сложные эфиры V—VII являются энантиотропными жидкими кристаллами с широкими интервалами и высокой термостабильностью мезофазы. Большинство соединений характеризуется также высокими температурами перехода в мезофазу ($T_{пл}$).

Ароматические эфиры Va—в проявили только нематические свойства, также как и циклогексановый аналог эфира Va — соединение Vд. Для свойств сложных эфиров на основе 4-окси-4'-цианобифенила наблюдается в общем сходная ситуация: бифенильные аналоги эфиров Va—в,д также являются чисто нематическими жидкими кристаллами с интервалами мезофазы 130...160 °C [16].

Гептилоксипроизводное Vг, в отличие от чисто нематического *n*-цианобифенилового эфира *n*-гептилоксибензойной кислоты [17], уже проявляет смектический мезоморфизм. Появление смектики для более низких гомологов в пиримидиновых производных по сравнению с *n*-фениленовыми системами наблюдалось неоднократно [12, 18] и, видимо, связано с усилением латеральных взаимодействий [19].

В циклогексилкарбоксилате Ve, в отличие от нематогенов Vб,д, появляется смектический мезоморфизм. В одном случае это связано с удлинением терминального заместителя по отношению к бутильному гомологу Vд, а в другом — с заменой плоского фенильного кольца в бензоате Vб на дестабилизирующее нематическую мезофазу *транс*-дизамещенное

Характеристики эфиров II, III, V—VII

Соединение	Температуры фазовых переходов, °C				ИК спектры, $\nu, \text{см}^{-1}$	Выход, %
	K	S	N	I		
II			129...131		1750	77
III			142...145		1745, 1765	57
Va		122	247		1690, 2220	65
Vб		128	258		1680, 2230	82
Vв		162	274		1720, 2220	50
Vг	113	215	249		1720, 2210	77
Vд		108	233			40
Ve	79	132	231		1760, 2220	60
VIa		146	345 (разл.)		1730, 2220	30
VIб		116	>300 (разл.)		1730, 2220	24
VIв	147		>245 (разл.)		1730, 2220	42
VIг	153	349 (разл.)			1730, 2220	10
VIIa	80	177	296		1725, 1760, 2220	20
VIIб	120	173	289		1730, 1740, 2230	15

циклогексановое [19]. Известно, что удлинение алкильной цепи у циклогексанового фрагмента стабилизирует мезофазу, так как энергетически выгодная трансoidная конформация алкильной группы как бы продолжает геометрию циклогексанового кольца, что ведет к более плотной упаковке молекул и появлению смектогенности [19]. Однако уменьшение геометрической и поляризационной анизотропии в эфирах Vд,е по сравнению с бензоатами Va,б и склонность терминальных цианопроизводных к образованию антипараллельных димеров [2] приводят к уменьшению плотности упаковки молекул в мезофазе и снижению ее термодинамической стабильности. Следствием этого является понижение температур N—I-перехода в эфирах Vд,е по сравнению с эфирами Va,б.

Заметное различие в свойствах двух сильнополярных пиримидинил-бензоатов, обусловленное стерической и электростатической природой концевой группы, наблюдается на примере нематогена Vб и его 2-(*n*-нитрофенил)пиримидильного аналога [10]. В отличие от эфира Vб с широкой нематической мезофазой, нитроаналог образует широкую смектическую и узкую (4 °C) нематическую мезофазы при меньшей общей протяженности мезофазы (на 43 °C) и пониженной на 39 °C термостабильностью.

Таким образом, содержащие три цикла цианофенильные производные V в целом склонны к проявлению нематогенности с более высокими температурами N—I-перехода, чем *n*-фениленовые аналоги.

Построенные из четырех циклов моноэфиры VI характеризуются очень высокой термостабильностью мезофазы и разлагаются при нагревании, не достигая перехода в изотропное состояние. Соединения VIa,б имеют только нематическую мезофазу и этим отличаются от проявляющих еще и смектические свойства бифенил *n*-бифенилилкарбоксилатов, у которых также не всегда удавалось наблюдать N—I-переход [20]. Вероятно, увеличение поляризационной анизотропии в производных пиримидина с односторонним направлением дипольных моментов пиримидинового кольца и цианогруппы делает эти соединения только нематогенными.

Эфиры VIв,г, включающие соответственно циклогексановое или еще одно пиримидиновое кольцо, обладают только смектической мезофазой. Такое изменение в свойствах для производного циклогексана VIв можно

объяснить геометрией фенилциклогексанового фрагмента, способствующей образованию слоистой структуры, а для производного VIg — появлением дополнительного бокового взаимодействия за счет наличия второго пиримидинового кольца. Эти факторы провоцируют проявление соединениями смектогенности при ингибировании нематических свойств [19].

Введение дополнительного сложноэфирного мостика в соединениях типа VI существенно меняет их мезоморфное поведение. Диэфиры VIIa,б, в отличие от нематических моноэфиров VIa,б, имеют широкую смектическую мезофазу подобно геометрически изогнутым бензоилоксибензоатам с богатой смектической природой (благодаря эффекту упаковки изогнутых молекул [1]). Наличие терминальной цианофенильной группировки позволяет наблюдать и широкую нематическую мезофазу с высокой термодинамической стабильностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Spexord M-80 в таблетках KBr. Температуры фазовых переходов и типы мезофаз определяли термической микроскопией на нагревательном столике типа Voetius с визуальным устройством типа PHMK-05. Обозначения: К — кристаллическая, S — смектическая, N — нематическая мезофазы, I — изотропный расплав.

Данные элементного анализа полученных соединений соответствуют рассчитанным значениям.

5-Бензилокси-2-цианопиримидин ($C_{12}H_9N_3O$). К смеси 7 г (26,5 ммоль) 5-бензилокси-2-метилсульфонилпиримидина [21] и 100 мл сухого ДМФА добавляют 2,6 г (0,04 моль) KCN и перемешивают при 100 °С 3 ч. Отгоняют ДМФА в вакууме водоструйного насоса, остаток обрабатывают 50 мл воды и продукт экстрагируют CH_2Cl_2 . Экстракт сушат $MgSO_4$ и упаривают. Остаток перекристаллизовывают три раза из гексана и два раза из CCl_4 . Получают 3,5 г (62%) 5-бензилокси-2-цианопиримидина. $T_{пл}$ 96...98 °С. ИК спектр: 2230 cm^{-1} ($C \equiv N$).

5-(*n*-Гептилбензоилокси)-2-метилсульфонилпиримидин (II, $C_{19}H_{24}N_2O_4S$). К раствору 1,65 г (6,9 ммоль) *n*-гептилбензоилхлорида в 15 мл сухого пиридина добавляют 1 г (5,7 ммоль) тонко растертого оксипиримидина I [22]. Реакционную смесь перемешивают при 20 °С на магнитной мешалке 10 ч и выливают тонкой струей в смесь 30 г льда и 20 мл конц. HCl. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают подкисленной водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Получают 1,65 г эфира II.

5-[*n*-(*n*-Гептилбензоилокси)-*o*-хлорбензоилокси]-2-метилсульфонилпиримидин (III, $C_{26}H_{27}ClN_2O_6S$). По приведенной выше методике из 1,73 г (4,4 ммоль) *n*-гептилбензоилокси-*o*-хлорбензоилхлорида в 10 мл сухого пиридина и 0,63 г (3,6 ммоль) пиримидина I за 4 ч получают 1,1 г эфира III.

5-[*n*-Алкил(алкокси)бензоилокси]-2-(*n*-цианофенил)пиримидины (Va—г). Смесь 0,2 ммоль *n*-R-бензойной кислоты, 5 мл $SOCl_2$ и 3 мл сухого бензола кипятят 10...15 ч, затем избыток $SOCl_2$ и бензол отгоняют. Полученный хлорангидрид кислоты добавляют в охлажденный до 0 °С раствор 0,2 ммоль пиримидина IV в 10 мл пиридина и перемешивают на магнитной мешалке при 20 °С 48 ч. Смесь выливают в 50 мл 10% HCl, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Эфиры Va ($C_{22}H_{19}N_3O_2$) и Vг ($C_{25}H_{25}N_3O_3$) дважды перекристаллизовывают из метанола. Эфиры Vб ($C_{24}H_{23}N_3O_2$) и Vв ($C_{22}H_{19}N_3O_3$) растворяют в $CHCl_3$, пропускают через слой Al_2O_3 и перекристаллизовывают; эфир Vб — последовательно из смеси (1 : 1) петролейный эфир (40...70 °С) — ацетон и спирта, а эфир Vв — дважды из метанола.

5-(*транс*-4-Бутилциклогексилкарбонилокси)-2-(*n*-цианофенил)пиримидин (Vд, $C_{22}H_{25}N_3O_2$). К смеси 0,98 г (5 ммоль) оксипиримидина IV и 1 г (5 ммоль) *транс*-4-бутилциклогексаноилхлорида добавляют 20 мл сухого пиридина и перемешивают при 20 °С 40 ч. Реакционную смесь фильтруют, фильтрат разбавляют 100 мл воды, отделяют осадок и экстрагируют его (2 × 30 мл) кипящим гексаном. Гексановый раствор упаривают до объема 15 мл, охлаждают, выпавший осадок последовательно перекристаллизовывают из спирта, гексана и смеси гексан—петролейный эфир (70...100 °С). Получают 0,83 г эфира Vд. M^+ 363, 1938.

5-(*транс*-4-Гексилциклогексилкарбонилокси)-2-(*n*-цианофенил)пиримидин (Ve, $C_{24}H_{29}N_3O_2$). К смеси 0,46 г (2 ммоль) *транс*-4-гексилциклогексаноилхлорида и 10 мл сухого пиридина добавляют 0,39 г (2 ммоль) оксипиримидина IV и перемешивают при 20 °С 3 сут.

Реакционную массу выливают на смесь 100 г льда и 100 мл 10% HCl, перемешивают до растворения льда, осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. Получают 0,46 г эфира Ve. M^+ 391, 2260.

5-(4-Амилбифенилил-4'-карбонилокси)-2-(*n*-цианофенил)пиримидин (VIa, $C_{29}H_{25}N_3O_2$). Смесь 0,3 г (1,12 ммоль) 4-амил-4'-карбоксібифенила и 10 мл $SOCl_2$ кипятят 5,5 ч. Отгоняют $SOCl_2$, добавляют 10 мл бензола и снова упаривают досуха. Полученный хлорангидрид кислоты добавляют при перемешивании к охлажденному до 0...5 °C раствору 0,22 г (1,12 ммоль) оксипиримидина IV в 10 мл сухого пиридина и выдерживают при 20 °C 12 ч. Затем реакционную смесь выливают в 50 мл 10% HCl, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из метанола, очищают на колонке с Al_2O_3 (элюент $CHCl_3$). Фракцию с R_f 0,38 (Silufol UV-254, $CHCl_3$) упаривают, остаток перекристаллизовывают из этилацетата. Выход эфира VIa 0,15 г.

5-(4-Гептилбифенилил-4'-карбонилокси)-2-(*n*-цианофенил)пиримидин (VIb, $C_{31}H_{29}N_3O_2$). Смесь 0,5 г (1,7 ммоль) 4-гептил-4'-карбоксібифенила, 5 мл сухого бензола и 5 мл $SOCl_2$ кипятят 4 ч. Бензол и $SOCl_2$ отгоняют досуха, к остатку добавляют 5 мл бензола и снова отгоняют. Полученный хлорангидрид кислоты добавляют к охлажденному до 0...5 °C раствору 0,34 г (1,7 ммоль) оксипиримидина IV в 6 мл сухого пиридина и выдерживают при 60...70 °C 9 ч. Охлажденную смесь выливают в 50 мл 10% HCl, продукт экстрагируют $CHCl_3$. Экстракт промывают водой, сушат и упаривают. Остаток перекристаллизовывают из смеси петролейный эфир (40...70 °C) — ацетон, 1 : 1, и дважды из метанола. Выход эфира VIb 0,19 г.

5-[*n*-(*транс*-Пропилциклогексил)бензоилокси]-2-(*n*-цианофенил)пиримидин (VIв, $C_{27}H_{27}N_3O_2$). Смесь 0,18 г (0,59 ммоль) *транс*-4-пропилциклогексилкарбоновой кислоты, 5 мл сухого бензола и 5 мл $SOCl_2$ кипятят 6 ч. Избыток $SOCl_2$ и бензол отгоняют досуха, полученный хлорангидрид кислоты добавляют к охлажденному до 0...5 °C раствору 0,12 г (0,59 ммоль) пиримидина IV в 5 мл сухого пиридина. Смесь выдерживают при 70 °C 16 ч, охлаждают, выливают в 50 мл 10% HCl, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и получают 0,15 г эфира VIв, который перекристаллизовывают дважды из метанола.

5-[*n*-(5-Октилоксипиримидинил-2)бензоилокси]-2-(*n*-цианофенил)пиримидин (VIг, $C_{30}H_{29}N_5O_3$). Смесь 0,15 г (0,46 ммоль) 4-(5-октилоксипиримидинил-2)бензойной кислоты, 7 мл сухого бензола и 7 мл $SOCl_2$ кипятят 5 ч, избыток $SOCl_2$ и бензол отгоняют. Полученный хлорангидрид добавляют при перемешивании к охлажденному (0...5 °C) раствору 0,09 г (0,46 ммоль) пиримидина IV в 10 мл пиридина и выдерживают при 20 °C 50 ч. Смесь выливают в 50 мл 10% HCl, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (элюент $CHCl_3$), собирая фракцию с R_f 0,8 (Silufol UV-254, $CHCl_3$ —спирт, 20 : 1) Остаток после упаривания элюента перекристаллизовывают из смеси спирт—бензол, 1 : 1, и спирта. Выход эфира VIг 0,03 г.

2-(*n*-Цианофенил)пиримидиниловые эфиры *n*-(*n*-R-бензоилокси)бензойных кислот (VIIa, $C_{32}H_{29}N_3O_4$; VIIб, $C_{31}H_{27}N_3O_5$). Смесь 28 ммоль *n*-R-бензойной кислоты и 25 мл $SOCl_2$ кипятят 7 ч, избыток $SOCl_2$ отгоняют досуха и полученный хлорангидрид кислоты добавляют к охлажденному до 0...5 °C раствору 3,86 г (28 ммоль) *n*-оксибензойной кислоты в 30 мл пиридина. Полученную смесь перемешивают при 20 °C 15 ч. Далее реакционную массу выливают на лед с HCl, осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Выходы продуктов ~70%. По описанной методике получают *n*-(*n*-гептилбензоилокси)бензойную кислоту (VIII), $T_{пл}$ 123...124 °C, и *n*-(*n*-гексилбензоилокси)бензойную кислоту (IX), $T_{пл}$ 137...138 °C. ИК спектр: 1690, 1735 cm^{-1} .

Смесь 2,8 ммоль кислоты VIII или IX, 10 мл $SOCl_2$, 10 мл CCl_4 и 2 капель ДМФА кипятят 16 ч, затем упаривают досуха. Полученный хлорангидрид добавляют в охлажденный до 0 °C раствор 0,55 г (2,8 ммоль) оксипиримидина IV в смеси 5 мл *N*-метилпирролидона и 1 мл пиридина. Реакционную массу перемешивают на магнитной мешалке при 0 °C 12 ч, далее при 20 °C 12 ч и выливают в 100 мл 10% серной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из спирта и очищают на колонке с Al_2O_3 (элюент $CHCl_3$), затем на пластинке с силикагелем (элюент $CHCl_3$). Выделенные соединения VIIa и VIIб перекристаллизовывают из этилацетата, а диэфир VIIa — дополнительно из спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takenaka S., Sakurai Y., Takeda H., Ikemoto T., Miyake H., Kusabayashi S., Takagi T. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1990. — Vol. 178. — P. 103.
2. Heppke G., Pfeiffer S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1989. — Vol. 170. — P. 89.
3. Osman M. A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1985. — Vol. 128. — P. 45.

4. *Eidenschink R., Rolmer M., Allan F. V.* // *Liq. Cryst. Ord. Fluids* / Eds. A. C. Griffin, J. F. Johnson. — New York; London: Plenum Press, 1984. — Vol. 4. — P. 737.
5. *Bezborodov V. S., Lapanik V. I., Adomenas P. V., Sirutkaitis R.* // *Liq. Cryst.* — 1992. — Vol. 11. — P. 373.
6. *Takeda H., Sakurai Y., Takenaka S., Miyake H., Doi T., Kusabayashi S., Takagi T.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1990. — Vol. 86. — P. 3429.
7. *Михалева М. А., Колесниченко Г. А., Рубина К. И., Гольдберг Ю. Ш., Савельев В. А., Лейтис Л. Я., Шиманская М. В., Мамаев В. П.* // *ХГС.* — 1986. — № 3. — С. 380.
8. *Михалева М. А., Савельев В. А., Павлюченко А. И., Гребенкин М. Ф., Мамаев В. П.* // *ХГС.* — 1986. — № 9. — С. 1228.
9. *Михалева М. А., Колесниченко Г. А., Кизнер Т. А., Мамаев В. П.* // *ХГС.* — 1988. — № 12. — С. 1636.
10. *Кизнер Т. А., Михалева М. А., Серебрякова Е. С.* // *ХГС.* — 1991. — № 3. — С. 386.
11. *Жидкие кристаллы* / Ред. С. И. Жданов. — М.: Химия, 1979. — С. 294.
12. *Villiger A., Boller A., Schadt M.* // *Z. Naturforsch.* — 1979. — Bd 34b. — S. 1535.
13. *Rapthel I., Hartung H., Richter R., Jaskolski M.* // *J. prakt. Chem.* — 1983. — Bd 325. — S. 489.
14. *Brown D. J.* // *The Pyrimidines. The Pyrimidines, Suppl. I, II* / Eds. A. Weissberger, E. C. Taylor. — New York: Intersci. Publ., 1962, 1970, 1985.
15. *Михалева М. А., Игонина Г. А., Кизнер Т. А.* // *ХГС.* — 1993. — № 2. — С. 206.
16. *Demus D., Zashke H.* // *Flüssige Kristalle in Tabellen. II.* — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984. — S. 68, 287.
17. Пат. 3951846 США / D. M. Gavrilovic // *РЖХим.* — 1977. — 2Н164.
18. *Михалева М. А., Лазарева В. Т., Гребенкин М. Ф., Савельев В. А., Мамаев В. П.* // *ХГС.* — 1982. — № 11. — С. 1545.
19. *Osman M. A.* // *Z. Naturforsch.* — 1983. — Bd 38A. — S. 693.
20. *Dabrowski R., Ryc K., Przedmojski J., Pura B.* // *Mol. Cryst. Liq.* — 1985. — Vol. 129. — P. 169.
21. *Hurst D. T., McOmie J. F. W., Searle J. B.* // *J. Chem. Soc.* — 1965. — N 12. — P. 7116.
22. *Budesinsky Z., Prikryl J., Svatek E.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* — 1967. — Vol. 32. — P. 1637.

Новосибирский институт органической
химии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 19.12.94