

М. А. Михалева, А. Е. Кузнецова

СИНТЕЗ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *транс*-[1,4-БИС(5-R-ПИРИМИДИНИЛ-2)]ЦИКЛОГЕКСАНОВ И 1,2-БИС(5-R-ПИРИМИДИНИЛ-2)ЭТАНОВ

Синтезированы новые *транс*-бис(5-R-пиримидинил-2)-1,4-циклогексаны и 1,2-этаны (R = C₇H₁₅, C₆H₄OR¹, где R¹ = H, COCH₃, C₄H₉, C₅H₁₁, C₈H₁₇), которые при изучении их жидкокристаллических свойств показали наличие только нематической мезофазы, за исключением бис[5-(4-октилоксифенил)- и -(4-ацетоксифенил-пиримидинил-2)]циклогексанов, проявивших и смектические свойства.

При изучении зависимости мезогенных свойств жидких кристаллов от их химического строения большое значение имеет подбор фрагментов молекулы. Так, для снижения вязкости, температурных переходов, повышения нематогенности эффективны различные комбинации насыщенных и ароматических циклических систем, включение гибких мостиков [1, 2]. Среди жидкокристаллических производных пиримидина 5,5'-дизамещенные бис(пиримидинил-2)бензолы, как стабильные жидкие кристаллы с большой рефракционной анизотропией и низкой вязкостью, использовались в качестве компонентов жидкокристаллических смесей для повышения резкости и контрастности изображения в дисплейных устройствах [3]. Изучено также влияние характера и длины терминальных заместителей на нематогенное поведение этих соединений [4].

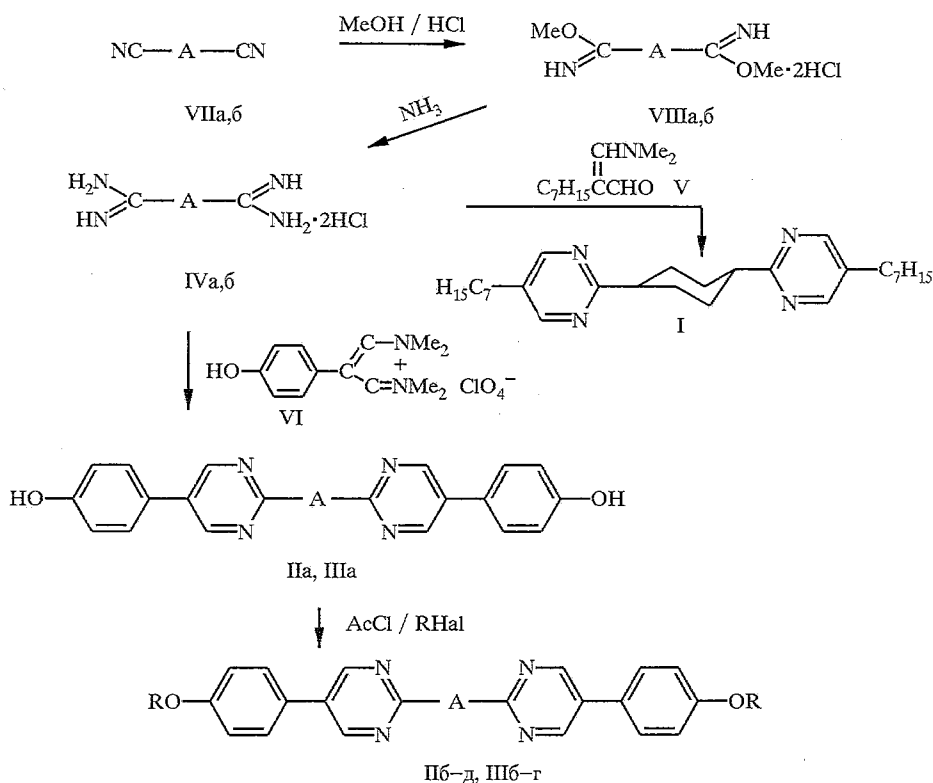
В данной работе мы синтезировали *транс*-1,4-бис(5-R-пиримидинил-2)циклогексаны (I, IIa—д), а также 1,2-бис(5-R-пиримидинил-2)этаны (IIIa—г) и исследовали их мезоморфное поведение.

Производные циклогексана I и II были получены конденсацией дигидрохлорида диамида *транс*-циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты (IVa) [5] с 2-гептил-3-диметиламиноахролеином (V) или перхлоратом 2-(*n*-оксифенил)-3-диметиламинопропенилидендиметиламина (VI) и последующим алкилированием или ацилированием фенольного гидроксила продукта IIa.

Исходный *транс*-1,4-дицианоциклогексан (VIIa), необходимый для синтеза бисамида IVa, получен исходя из продажной смеси *цис*, *транс*-изомеров диметилового эфира циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты. Из этой смеси, как описано ранее в работе [6], был выделен *транс*-изомер, превращенный выдерживанием с концентрированным аммиаком в соответствующий *транс*-диамид. Последний был получен также термической изомеризацией смеси *цис*- и *транс*-диамидов циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты (см. [7]), путем последовательных превращений которого по методикам [5, 7] через динитрил VIIa и бисиминометилловый эфир VIIa получен ключевой дигидрохлорид диамида IVa.

Синтезированный *транс*-1,4-бис(5-гептилпиримидинил-2)циклогексан (I) по своей структуре является аналогом нематического 1,4-бис(5-гептилпиримидинил-2)бензола [4] и имеющего пластическую мезофазу *транс*-1,4-бис(*n*-гептилфенил)циклогексана [8]. При нагревании в поляризованном свете не удалось однозначно решить вопрос о наличии у него мезоморфных свойств, но дополнительные исследования теплоты фазовых переходов на сканирующем калориметре DSC-111 Setaram показали, что соединение I не является мезоморфным: при 40,5 °C оно претерпевает кристаллический переход с $\Delta H = 4,01$ ккал/моль и затем переход в изотропное состояние с $\Delta H = 3,67$ ккал/моль*.

* Исследование проведено в НИОПиК'е.



IIa—д, IVa, VIIa, VIIIa A = *транс*-1,4-C₆H₁₀—; IIIa—г, IVб, VIб, VIIIб A = —CH₂CH₂—;
 IIб R = COMe; IIв, IIIб R = C₄H₉; IIг, IIIв R = C₅H₁₁; IIд, IIIг R = C₈H₁₇

К такому результату, видимо, приводит как понижение стабильности слоистой структуры мезофазы при переходе от производных системы терфенила (смектика) к производным бис(пиримидинил-2)бензола (нематика) [4], так и дополнительное неблагоприятное воздействие от введения *транс*-циклогексанового фрагмента вместо плоского фенильного [9] между пиримидиновыми кольцами. Аналогичная картина дестабилизации мезофазы наблюдается при сравнении жидкокристаллических свойств нематических 1,4-бис(5-октилоксипиримидинил-2)бензола (переход N—I при 210 °C [4]) и *транс*-1,4-бис(5-октилоксипиримидинил-2)циклогексана (N—I при 135 °C [5]).

Переход от трехкольчатой структуры типа I к более оптимальной пятикольчатой II привел к появлению у соединений последнего типа мезоморфных свойств. Удлиненные биарильные фрагменты в молекулярной структуре II естественно определили повышение температуры мезоморфных переходов, но даже наличие центрального циклогексанового кольца между этими фрагментами не способствовало появлению смектических свойств, характерных для производных циклогексана, что свидетельствовало о проявлении его дестабилизирующего влияния на мезофазу [10] в данных системах. Для всех пиримидинилциклогексанов II характерна менее упорядоченная нематическая мезофаза и только соединения IIб и IIд имеют смектическую мезофазу. В частности дибутоксипроизводное IIв, в отличие от его аналога 1,4-бис[5-(*n*-бутилсифенил)пиримидинил-2]бензола [4], являющегося смектогеном, характеризуется только нематической мезофазой с понижением температуры перехода в мезофазу на ~50 °C.

Удлинение алкильной цепи концевой группы в производных Пв—д вызывает как появление смектики наряду с нематической мезофазой (у аналога Пд), так и последовательное понижение температуры плавления. Соединения Пб и Пв разлагаются при нагревании до 300 °С, не переходя в изотропный расплав, а соединения Пг — при переходе N—I.

Подобно описанным выше производным циклогексана II исходя из динитрила янтарной кислоты (VIIб) были синтезированы и исследованы их аналоги — четырехкольчатые производные этана IIIа—г, относящиеся к классу димезогенов, т. е. соединений, содержащих два мезогенных фрагмента, присоединенных по концам гибкой центральной развязки.

Ключевой амидин IVб был получен из бисиминоэфира янтарной кислоты VIII [11] обработкой аммиаком, однако, по данным работ [11, 12], реакция на стадии получения соединения VIIIб, как в кислых, так и в основных средах, осложняется его превращением с отщеплением молекулы спирта в циклический иминоэфир. Наличие побочных продуктов в исходном амидине IVб приводит к низкому выходу диоксипроизводного IIIа и образованию второго соединения, которое на основании масс-спектрометрических данных и идентичности его ИК спектра и спектра заведомого образца [13] идентифицировано как 5-(*n*-оксифенил)пиримидин. Алкилированием галогидными алкилами диоксизамещенного этана IIIа получены его диалкокси-производные IIIб—г. Исследование их мезоморфного поведения показало, что этаны III по своему характеру являются стабильными нематогенами с шириной мезофазы 55...65 °С и существенно улучшенными нематическими свойствами по сравнению с низкотермостабильной или монотропной фенилпиримидиновой мезогенной единицей [14]. Удлинение алкильной концевой цепи в димезогенах IIIб—г приводит к закономерному понижению температуры плавления, но при этом происходит и понижение термостабильности мезофазы.

Сравнение двух различных структурных типов мезогенных дипиримидинов II и III выявляет существенное (на ~100 °С) понижение температуры N—I перехода у соединений III по сравнению с соединениями II, хотя температуры перехода в мезофазу у них различаются незначительно (на 10...20 °С). Однако с учетом термостабильности мезоморфного состояния аналогов II и III приведенные данные свидетельствуют об эффективности введения гибкой этановой развязки в систему 2,2'-бипиримидинила для получения стабильной нематогенности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в таблетках KBr, спектры ПМР — на приборе Varian A56/60A (внутренний стандарт ГМДС) и Bruker WP-200 SY (внутренний стандарт СНСл₃). Молекулярные массы определены на приборе высокого разрешения Finnigan MAT-8200. Температуры фазовых переходов и типы мезофаз определены термической микроскопией на нагревательном столике типа Воейцус с визуальным устройством РНМК-05. Выходы и характеристики синтезированных соединений представлены в таблице.

транс-1,4-Ди(метоксикарбонил)циклогексан выделен фильтрованием с последующим промыванием пентаном из смеси *цис*, *транс*-изомеров диэфира после ее выдерживания 2 ч при 13 °С. Выход 15%. $T_{пл}$ 71 °С. Лит. $T_{пл}$ 71 °С [7].

транс-1,4-Ди(карбоксамидо)циклогексан получен выдерживанием смеси *цис*, *транс*-изомеров диамида при 245 °С 20 мин. Выход 97%. $T_{пл}$ 345 °С. Лит. $T_{пл}$ 346 °С [7].

транс-1,4-Дицианоциклогексан (VIIа) получен кипячением смеси 12,3 г (0,08 моль) *транс*-диамида и 120 мл SOCl₂ в течение 36 ч. Выход 50%. $T_{пл}$ 138 °С. Лит. $T_{пл}$ 140 °С [7].

Дигидрохлорид бис(иминометилового эфира) *транс*-циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты (VIIIа). К смеси 42 мл абс. метанола и 82 мл абс. бензола, насыщенной сухим HCl, добавляют 8 г (0,06 моль) *транс*-динитрила VIIа; реакционную массу выдерживают 3 сут при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают сухим диоксаном и выдерживают в вакууме

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Мезофазы, $T_{пл}$ или $T_{мф}$, °С*				$\Delta T_{мф}$, °С	Выход, %
		С	Н	N	кристаллическая	смектическая	нематическая	изотропный расплав		
I	$C_{28}H_{44}N_4$	$\frac{76,9}{77,1}$	$\frac{10,4}{10,1}$	$\frac{12,6}{12,8}$	•		112...113	•		8
IIa* ²	$C_{26}H_{24}N_4O_2$	—	—	$\frac{13,0}{13,2}$	•		>300			52
IIб	$C_{30}H_{28}N_4O_4$	$\frac{70,9}{70,9}$	$\frac{5,3}{5,3}$	$\frac{10,9}{11,0}$	• 275	• 310	• >320 разл.			55
IIв	$C_{34}H_{40}N_4O_2$	$\frac{75,7}{76,1}$	$\frac{7,4}{7,5}$	$\frac{10,4}{10,4}$	•	228	• >300 разл.			59
IIг	$C_{36}H_{44}N_4O_2$	$\frac{76,3}{76,6}$	$\frac{7,9}{7,8}$	$\frac{9,9}{9,9}$	•	218	• 358 разл.	•	140	70
IIд	$C_{42}H_{56}N_4O_2$	$\frac{77,7}{77,8}$	$\frac{8,6}{8,6}$	$\frac{8,6}{8,6}$	• 185	• 253	• 335	•	150	51
IIIa* ²	$C_{22}H_{18}N_4O_2$	—	—	$\frac{14,7}{15,1}$	•		264...267	•		18
IIIб	$C_{30}H_{34}N_4O_2$	$\frac{74,4}{74,7}$	$\frac{7,1}{7,0}$	$\frac{11,4}{11,2}$	•	217	• 275	•	58	15
IIIв	$C_{32}H_{38}N_4O_2$		<i>m/z</i> $\frac{510,3001}{510,2995}$		•	198	• 252	•	54	40
IIIг	$C_{38}H_{50}N_4O_2$	$\frac{76,3}{76,8}$	$\frac{8,4}{8,4}$	$\frac{9,0}{9,4}$	•	168	• 233	•	65	19

* $T_{мф}$ и $\Delta T_{мф}$ — температурные переходы и интервал мезоморфного состояния.

*2 Молекулярная масса соединений IIa — 424, IIIa — 370.

над P_2O_5 . Получают 16 г продукта VIIa. Выход 99%. $T_{пл} > 260$ °С. ИК спектр: 1110, 1480, 1640 cm^{-1} . Найдено, %: С 43,9; Н 7,36; N 10,3; Cl 25,8. $C_{10}H_{20}Cl_2N_2O_2$. Вычислено, %: С 44,3; Н 7,35; N 10,3; Cl 26,2.

Дигидрохлорид диамида *транс*-циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты (IVa) получают из бисиминометилового эфира VIIa и NH_4Cl кипячением в спирте. Выход 86%. $T_{пл} > 340$ °С. ИК спектр: 1690 cm^{-1} . Найдено: M^+ 151,1107 (осколочный ион). $C_8H_{13}N_3$. Вычислено: (M-NH₃) 151,1109.

транс-1,4-Бис(5-гептилпиримидинил-2)циклогексан (I) (синтезировано Кизнер Т. А). К кипящей суспензии 2 г (8,3 ммоль) дигидрохлорида IVa и 3,7 г (24 ммоль) акролеина V [15] в 40 мл абс. спирта добавляют по каплям раствор 1,62 г (30 ммоль) метилата натрия в 15 мл спирта. Реакционную смесь кипятят при перемешивании 9 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают спиртом (3 × 20 мл). Объединенные фильтраты и спирт после промывки осадка упаривают и получают 3,8 г вязкого остатка. Его наносят на колонку с силикагелем (5 × 20 см), промывают 0,4 л бензола и элюируют продукт хлороформом, собирая фракцию с R_f 0,6 (Silufol UV-254, $CHCl_3$ —спирт, 10 : 1). Хлороформ отгоняют, остаток (0,63 г) очищают на колонке с силикагелем (3 × 10 см) как описано выше. Выделяют 0,41 г кристаллического продукта, который перекристаллизуют из спирта и получают 0,28 г пиримидина I. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 0,86 (6H, м, CH_3); 1,34...2,72 (32H, м, 16 CH_2); 3,00 (2H, уш. с, 1- и 4- $H_{циклогекс}$); 8,57 м. д. (4H, с, 4- и 6- $H_{пирим}$).

транс-1,4-Бис[5-(*n*-оксибензил)пиримидинил-2]циклогексан (IIa). К кипящей смеси 2,41 г (10 ммоль) дигидрохлорида IVa и 6,36 г (20 ммоль) соли VI [16] в 50 мл абс. метанола при перемешивании добавляют по каплям раствор 0,69 г Na в 2 мл абс. метанола. Реакционную смесь кипятят с перемешиванием 10 ч, затем охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают метанолом, сушат на воздухе и получают 2,2 г продукта IIa. Из фильтрата после упаривания и промывки остатка эфиром, спиртом, водой с последующей перекристаллизацией из спирта с активированным углем выделяют 1,26 г исходной соли VI.

транс-1,4-Бис[5-(*n*-ацетоксибензил)пиримидинил-2]циклогексан (IIб). Смесь 0,42 г (1 ммоль) диоксипроизводного IIa и 6 мл уксусного ангидрида кипятят 5 ч. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом и получают 0,27 г диацетоксипроизводного IIб. ИК спектр: 1770 cm^{-1} (COO).

транс-1,4-Бис[5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинил-2]циклогексаны (IIв—д). К смеси 0,85 г (2 ммоль) диоксипроизводного IIa и 20 мл метилцеллозольва добавляют 4 ммоль соответствующего бромистого или иодистого алкила и 0,45 г (8 ммоль) порошкообразного KOH. Реакционную смесь кипятят 6 ч, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом, сушат на воздухе и получают 0,33 г продукта IIв, 0,4г — IIг и 0,66 г — IIд. Фильтраты разбавляют водой в 3 раза, выдерживают при комнатной температуре 2...3 сут для коагуляции мелкодисперсного осадка, отфильтровывают, промывают спиртом, сушат и дополнительно получают 0,3 г продукта IIв и 0,4 г — IIг. Спектр ПМР соединения IIг ($CDCl_3$): 0,90 (6H, т, $J = 7$ Гц, 2 CH_3); 1,39 (8H, уш. м, 2 $CH_2CH_2CH_3$); 1,75...2,05 (8H, м, CH_2 в цикле); 2,26 (4H, уш. д, 2 OCH_2CH_2); 3,05 (2H, уш. с, 1- и 4- $H_{циклогекс}$); 3,97 (4H, т, $J = 6,5$ Гц, 2 OCH_2); 6,98 и 7,46 (8H, д, $J = 8,5$ Гц, $H_{аром}$); 8,83 м. д. (4H, с, 4- и 6- $H_{пирим}$).

1,2-Бис[5-(*n*-оксибензил)пиримидинил-2]этан (IIIa). В раствор 61 г (0,76 моль) динитрила VIIб в смеси 250 мл сухого диоксана и 100 мл абс. метанола при охлаждении льдом пропускают ток сухого HCl до насыщения. Реакционную смесь выдерживают 2 ч при комнатной температуре, отфильтровывают осадок, промывают его сухим эфиром (2 × 50 мл) и получают 47 г (33%) дигидрохлорида бисдиметилиминового эфира янтарной кислоты VIIб. ИК спектр: 870, 1110, 1400, 1650 cm^{-1} .

К 300 мл насыщенного аммиаком абс. спирта добавляют 27 г (0,12 моль) соединения VIIб и перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре 50 ч. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом и получают 16 г (69%) дигидрохлорида диамида янтарной кислоты IVб. ИК спектр: 1170, 1390, 1410, 1500, 1690 cm^{-1} .

К кипящей суспензии 7 г (37 ммоль) амида IVб и 23,6 г (74 ммоль) соли VI в 150 мл абс. метанола добавляют по каплям раствор 5,9 г (110 ммоль) метилата натрия в 100 мл метанола. Реакционную смесь кипятят 6 ч, метанол отгоняют на роторном испарителе, остаток растирают с эфиром (2 × 100 мл) и эфир декантируют. Оставшуюся массу обрабатывают 70 мл спирта, осадок отфильтровывают, промывают холодным спиртом и получают 9,9 г сырого продукта. Для очистки его растворяют в 20% NaOH, нагревают с активированным углем и фильтруют. Фильтрат подкис-

ляют конц. HCl до pH 5...6. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и получают 2,5 г продукта Ша. R_f 0,59 (Silufol UV-254, CHCl₃-спирт, 10 : 1). ИК спектр: 1440, 1670 см⁻¹. Спектр ПМР (DMCO-D₆): 3,2 (4H, м, CH₂CH₂); 7,00 (4H, м, H_{аром}); 7,73 (4H, м, H_{аром}); 9,10 м. д. (4H, с, 4- и 6-Н_{пирим}).

Из фильтрата после выделения продукта Ша при стоянии выпадают желтоватые кристаллы 5-(*n*-оксибензил)пиримидина. Найдено: M⁺ 172,0675. C₁₆H₈N₂O. Вычислено: M 172,0637.

1,2-Бис[5-(*n*-бутоксифенил)пиримидинил-2]этан (Шб). Смесь 2 г (5,4 ммоль) оксипиримидина Ша, 1,23 мл (10,8 ммоль) иодистого бутила и 1,2 г (21 ммоль) поропшкообразного КОН в 50 мл спирта кипятят 14 ч. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом и получают 0,4 г продукта Шб.

1,2-Бис[5-(*n*-амилоксифенил)пиримидинил-2]этан (Шв). А. Смесь 2,7 г (7,3 ммоль) соединения Ша, 2,78 г (14,5 ммоль) иодистого амила и 2,5 г (45 ммоль) КОН в 120 мл спирта кипятят 14 ч, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают спиртом, сушат и получают 1,5 г продукта Шв.

Б. Смесь 1 г (2,7 ммоль) оксипиримидина Ша, 0,66 мл (5,4 ммоль) иодистого амила и 0,5 г (9 ммоль) КОН в 35 мл ДМФА выдерживают при 80 °С 3 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают эфиром (3 × 20 мл) и получают 0,04 г продукта Шв.

1,2-Бис[5-(*n*-октилоксифенил)пиримидинил-2]этан (Шг). Смесь 2 г (5,4 ммоль) оксипиримидина Ша, 1,9 мл (10,8 ммоль) бромистого октила и 1 г (18 ммоль) КОН в 60 мл спирта кипятят 7 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают эфиром и получают 0,6 г продукта Шг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eidenschink R.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1985. — Vol. 123. — P. 57.
2. *Jin J.-I.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1995. — Vol. 267. — P. 249.
3. Заявка 60-25973 Япония / Китано Й., Огава Т., Гото Я., Сугимори С. // РЖХим. — 1985. — 24Н241П.
4. Михалева М. А., Кизнер Т. А., Чернова Н. И., Лосева М. В., Колесниченко Г. А., Рабинович А. З., Кузнецова А. Е., Мамаев В. П. // ХГС. — 1980. — № 12. — С. 1649.
5. Ger. Offen 4100176 DE / Illian G., Hemmerling W., Wingen R. // С. А. — 1992. — Vol. 117. — 191861.
6. *Siegel S., Komarmy J. M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1960. — Vol. 82. — P. 2547.
7. *Beilst.* — Bd 9, Erg. III. — S. 3818.
8. *Demus D., Demus H., Zschke H.* // Flüssige Kristalle in Tabellen. — Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffind., 1974. — S. 35.
9. *Osman M. A.* // Z. Naturforsch. — 1983. — Bd 38A. — S. 693.
10. *Osman M., Revesz L.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. — 1980. — Vol. 56. — P. 133.
11. *Mc Elvain S. M., Schroeder J. P.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1949. — Vol. 71. — P. 40.
12. *Schaefer F. C., Peters G. A.* // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26. — P. 412.
13. Шкурко О. П., Хмелева Е. П., Мамаев В. П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1978. — Вып. 6. — С. 107.
14. *Zschke H.* // J. prakt. Chem. — 1975. — Bd 317. — S. 617.
15. *Bredereck H., Herlinger H., Renner J.* // Chem. Ber. — 1960. — Bd 93. — S. 230.
16. *Zschke H., Arndt S., Wagner V., Schubert H.* // Z. Chem. — 1977. — Bd 17. — S. 293.