

На правах рукопису

СЕМЕНКОВА ГАЛИНА ПЕТРІВНА

Гал.

НОВІ ХІРАЛЬНІ ІМІНИ, ПОХІДНІ S- α -ФЕНІЛ- І
S- α -БЕНЗИЛЕТИЛАМІНІВ: БУДОВА, ОСОБЛИВОСТІ МЕЗОМОРФІЗМУ
ТА ПОВЕДІНКА В РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ СИСТЕМАХ З ІНДУКОВАНОЮ
СПІРАЛЬНОЮ СТРУКТУРОЮ

02.00.03. - Органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 1995

348
Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті молекулярної біології та медицини
України (м. Харків)

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00761174 (Q)

- Науковий керівник - доктор хімічних наук,
Кутуля Лідія Антонівна
- Офіційні опоненти - доктор хімічних наук,
Орлов Валерій Дмитрович
Харківський державний університет
- кандидат хімічних наук,
Ліпсон Вікторія Вікторівна
Український науково-дослідний інститут
фармакотерапії ендокринних захворювань.
- Провідна установа - Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України (м. Одеса)

Захист відбудеться 3 11 1995 р. о 14⁰⁰ г. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14 Харківського державного університету (310 077, Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій бібліотеці Харківського державного університету.

Автореферат розіслано 28 09 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, кандидат хімічних наук,

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЛС
доцент Л.О.Слета

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Рідкокристалічні (РК) системи вже декілька десятиріч привертають до себе увагу фахівців різних галузей сучасної науки, техніки, медицини. Вони є основою створення різноманітних пристроїв відображення інформації. Особливий інтерес у цьому плані викликають композиційні матеріали, що мають спіральну надмолекулярну структуру. Вони включають до свого складу мезогени хіральної будови або ахіральні мезогенні сполуки (нематики чи смектики) та хіральні компоненти мезогенної і немезогенної природи. Унікальні оптичні та електрооптичні властивості таких рідких кристалів (РК) обумовлюють широкі можливості їх практичного застосування.

Зростаючі потреби в рідкокристалічних матеріалах (РКМ) висунули перед хіміками актуальне завдання цілеспрямованого створення РК систем та їх окремих компонентів. При цьому до останнього часу найменш вивченою є проблема спрямованого пошуку хіральних сполук і виявлення зв'язку між будовою їх молекул та кількісними характеристиками впливу на властивості мезофаз з індукованою спіральною структурою. Недостатньо досліджені також особливості мезоморфізму хіральних сполук, зв'язок між їх молекулярною будовою та мезоморфними властивостями. Поряд з величезним практичним значенням досліджень в цих напрямках вони важливі також для встановлення фундаментальних закономірностей будови органічних речовин, пізнання різноманітності форм їх існування.

Метою цієї роботи було дослідження зв'язку між будовою молекул нових хіральних сполук ланцюжкового типу - N-ариліден-S- α -феніл- і N-ариліден-S- α -бензилетиламінів, та їх мезоморфними характеристиками, ефективністю індукування спірального надмолекулярного впорядкування в мезофазах, а також впливом на термостабільність деяких індукованих холестеричних систем.

Вибрані об'єкти дослідження - N-ариліденпохідні досить доступних синтетичних хіральних S- α -феніл- і S- α -бензилетиламінів (S-ФЕА і S-БЕА), більшість із яких містять в ариліденовому фрагменті складноэфірну групу, що звичайно сприяє прояву мезоморфізму. Такі сполуки відносяться до найменш вивченого типу ланцюжкових хіральних структур, принципово відрізняючись від традиційних широко досліджуваних похідних алканолів-2 з низькою закручуючою здатністю в мезофазах наявністю при хіральному центрі двох замісників, що мають π -електронні системи. Вивчення закономірностей впливу таких хіральних домішок (ХД) на макроскопічні властивості мезофаз дозволило розширити та уточнити уявлення, які сформувалися на основі результатів досліджень, що проводились на протязі останнього десятиріччя в Інституті монокристалів НАН України під керівництвом доктора хімічних наук Л.А.Кутулі на прикладі сполук переважно з циклічними хіральними фрагментами. В свою чергу, це дало можливість виробити деякі загальні принципи молекулярного конструювання ефективних хіральних компонентів РКМ.

Наукова новизна даної роботи полягає в тому, що:

- вперше синтезовано систематичні ряди N-ариліденпохідних S-ФЕА і S-БЕА, втім числі таких, що містять складноєфірну групу в ариліденовому фрагменті;

- вивчено особливості просторової будови молекул хіральних N-ариліденамінів методом молекулярної механіки (ММ) та рентгеноструктурного аналізу (РСА);

- встановлено закономірності прояву мезоморфізму та зміни мезоморфних характеристик хіральних ланцюжкових сполук, похідних фенілбензоату, які мають у фенольному кільці *para*-іміногрупу з хіральними S- α -феніл- або S- α -бензилетильними замісниками при атомі азоту;

- досліджено кількісні характеристики впливу одержаних хіральних сполук на макроскопічні властивості РК систем, проаналізована залежність відповідних параметрів від будови молекул ХД;

- на прикладах нових сполук уточнено деякі загальні принципи молекулярного конструювання високоефективних хіральних компонентів РКМ;

- на основі структурних даних, одержаних методом РСА, квантовохімічних розрахунків, а також дослідження модельних сполук уточнено віднесення характеристичних смуг в ІЧ спектрах похідних 2-піразоліну.

Практична цінність роботи.

Синтезовані нові хіральні сполуки, що мають високу закручуючу здатність при введенні в нематичну фазу 4-алкіл-4'-ціанобіфенілів, є перспективними ХД до РКМ для пристроїв відображення інформації. Вироблені деякі загальні вимоги до молекулярної структури високоефективних ХД до РКМ можуть бути використані для спрямованого створення таких матеріалів.

До захисту виносяться такі основні результати та положення:

- виявлені особливості просторової будови N-ариліденпохідних S- α -феніл- і S- α -бензилетиламінів та уявлення про вплив молекулярної будови конформаційно лабільних ХД ланцюжкового типу на закручуючу здатність в мезофазах;

- закономірності мезоморфізму хіральних сполук - похідних фенілбензоату, що мають в *para*-положенні фенольного ядра іміногрупу з різними замісниками при атомі азоту;

- закономірності впливу досліджених N-ариліденамінів на термостабільність індукованих холестеричних мезофаз;

- уточнене віднесення характеристичних смуг в ІЧ спектрах похідних 2-піразоліну різних структурних типів;

- вироблені на основі аналізу одержаних та літературних даних такі загальні принципи молекулярного конструювання ХД до РК систем з індукованою спіральною структурою: анізотрична квазіциліндрична форма молекул, що забезпечується протяжним π -електронним фрагментом, та значна різниця замісників при хіральному центрі за їх об'ємними і поляризаційними характеристиками.

Достовірність наукових результатів забезпечена використанням для ідентифікації отриманих сполук сучасних фізичних методів (ІЧ, ПМР спектроскопія), використанням для встановлення особливостей їх просторової будови достатньо надійних теоретичних (ММ) та експериментальних (РСА) методів, статистичної обробки результатів проведених експериментальних вимірювань.

Особистий внесок автора полягає в синтезі досліджуваних сполук і необхідних напівпродуктів, визначенні їх найважливіших фізико-хімічних констант та ідентифікації методами ІЧ спектроскопії; проведенні вимірювань мезоморфних характеристик і закручуючої здатності в мезофазах для отриманих сполук; обговоренні і узагальненні разом з науковим керівником та іншими співавторами одержаних результатів, підготовці матеріалів для опублікування.

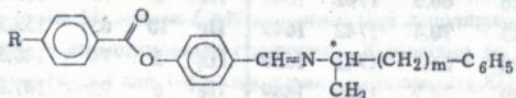
Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та бібліографії. Робота викладена на 166 сторінках машинописного тексту, містить 34 таблиці і 25 малюнків, бібліографія - 172 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовано мету і задачі роботи, визначена її наукова новизна, практична цінність та основні результати і положення, що виносяться до захисту.

У першому розділі проаналізовано літературні дані щодо індуктування спірального впорядкування в мезофазах нестероїдними ХД, а також щодо особливостей мезоморфізму сполук із складноєфірним фрагментом молекул.

Другий розділ присвячено синтезу та дослідженню просторової будови N-ариліденпохідних S-ФЕА і S-БЕА (I - X, табл. 1, 2):



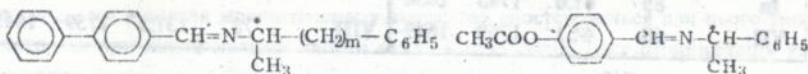
Ia-n, m = 0:

Ia R = H, Ib R = C₁₀H₂₁O-, Ic-n R = C_nH_{2n+1}C₆H₄- (n = 0, 1, 4-11);

Ii R = C₆H₁₁

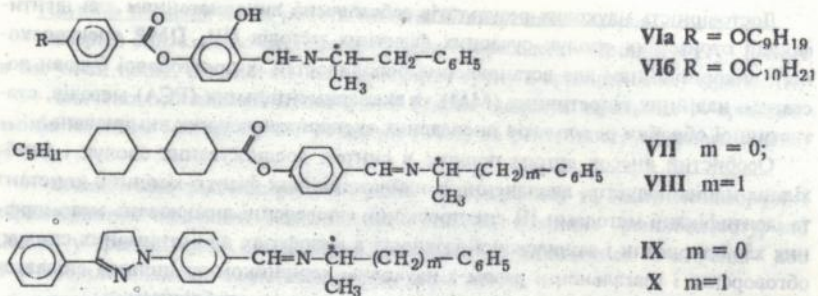
IIa-m, m = 1:

IIa-g R = C_nH_{2n+1}O- (n = 7-10), IId-m C_nH_{2n+1}C₆H₄- (n = 5-12)



III m = 0; IV m = 1

V



Іміни I-VIII отримано конденсацією відповідного альдегіду з S-ФЕА або S-БЕА¹⁾ в інертному розчиннику (толуолі) з азеотропною відгонкою води. Синтез сполук IX, X через знижену електрофільність карбонільного атома вуглецю вихідного альдегіда вдалося здійснити з хорошим виходом лише в полярному гідроксилвміщуючому розчиннику (етанолі, бутанолі) в присутності каталітичної кількості піперидину.

Таблиця 1. Характеристики сполук I, II, VII, VIII.

| Сполука | n | Вихід, % | [α] ²⁴ _D CHCl ₃ | ІЧ (CCl ₄) | | Сполука | n | Вихід, % | [α] ²⁴ _D CHCl ₃ | ІЧ (CCl ₄) | |
|---------|----|----------|-----------------------------------------------------|------------------------|------------------|---------|----|----------|-----------------------------------------------------|------------------------|------------------|
| | | | | ν _{C=O} | ν _{C=N} | | | | | ν _{C=O} | ν _{C=N} |
| Ia | | 56 | 71.7 | 1746 | 1649 | IIa | 7 | 60 | 161.8 | 1740 | 1648 |
| Iб | | 78 | 54.2 | 1739 | 1649 | IIб | 8 | 60 | 159.7 | 1740 | 1646 |
| Iв | 0 | 86 | 66.5 | 1742 | 1649 | IIв | 9 | 70 | 162.8 | 1740 | 1646 |
| Iг | 1 | 83 | 70.4 | 1742 | 1649 | IIг | 10 | 65 | 152.2 | 1740 | 1648 |
| Id | 4 | 88 | 61.2 | 1742 | 1650 | IIд | 5 | 74 | 140.3 | 1742 | 1645 |
| Ie | 5 | 79 | 74.2 | 1742 | 1649 | IIe | 6 | 92 | 147.8 | 1742 | 1645 |
| Iж | 6 | 56 | 58.1 | 1742 | 1649 | IIж | 7 | 80 | 152.9 | 1742 | 1647 |
| Iз | 7 | 82 | 57.2 | 1742 | 1650 | IIз | 8 | 86 | 137.5 | 1742 | 1646 |
| Iі | 8 | 74 | 54.4 | 1742 | 1649 | IIі | 9 | 92 | 136.7 | 1742 | 1646 |
| Iк | 9 | 88 | 54.4 | 1742 | 1649 | IIк | 10 | 86 | 139.8 | 1742 | 1647 |
| Iл | 10 | 78 | 54.2 | 1742 | 1650 | IIл | 11 | 82 | 134.4 | 1742 | 1646 |
| Iм | 11 | 80 | 51.1 | 1742 | 1650 | IIм | | 91 | 131.9 | 1742 | 1646 |
| Iн | | 85 | 61.0 | 1743 | 1650 | | | | | | |
| VII | | 68 | 4.1 | 1759 | 1649 | VIII | | 78 | 131.3 | 1759 | 1645 |

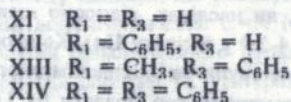
¹⁾ Синтез енантимерно чистих S-ФЕА і S-БЕА виконано автором на кафедрі органічної хімії Московського державного університету. Автор вдячний доктору хім. наук Гришиній Г.В. за корисні консультації та допомогу в роботі.

Таблиця 2. Характеристики сполук III-VI, IX, X

| Сполука | Вихід, % | T _{пл.} , °C | [α] ²⁴ _D , CHCl ₃ | ІЧ (CCl ₄) | |
|---------|-------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | ν _{C=O} , см ⁻¹ | ν _{C=N} , см ⁻¹ |
| III | 77 | 94-95 | 116.92 | - | 1647 |
| IV | 81 | 119-120 | 291.08 | - | 1645 |
| V | 75 | 56-57 | 74.58 | 1767 | 1649 |
| VIa | 72 | 47-48 | 162.72 | 1741 | 1632 |
| VIб | 74 | 68-69 | 162.16 | 1741 | 1632 |
| IX | 83 | 191.4 ¹⁾ | 190.64 | - | 1641 |
| X | 90 | 148.2 ¹⁾ | 358.46 | - | 1640 |

¹⁾ Температури плавлення визначено методом диференційної скануючої калориметрії.

У зв'язку з віднесенням смуг в ІЧ спектрах імінів IX і X, обумовлених наявністю піразолінового циклу, виявилось доцільним переглянути питання щодо інтерпретації коливальних спектрів похідних 2-піразоліну. З цією метою досліджено ІЧ та КР спектри спеціально синтезованих модельних сполук XI-XIV, а також виконано квантовомічні розрахунки їх π-електронного фрагмента в π-наближенні.

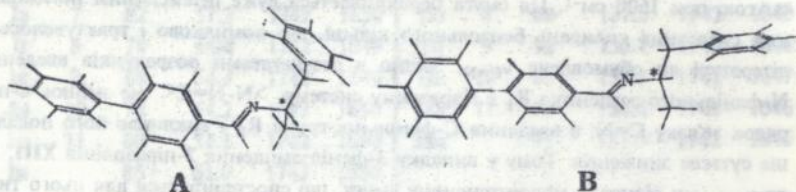


В гідразонних і 2-піразолінових системах внаслідок супряження з p_z-електронною парою атома N¹ зв'язок C=N в значній мірі деполаризований і подовжений порівняно з азометиновими сполуками. Відповідно до цього його валентне коливання (ν_{C=N}) для 1-фенілпохідного 2-піразоліну XII (як і для незаміщеного гетероциклу XI) характеризується в ІЧ спектрах малоінтенсивною смугою при 1600 см⁻¹. Ця смуга перекривається дуже інтенсивним поглинанням скелетних коливань бензольного кільця, що помилково і трактувалось в літературі як обумовлене ν_{C=N}. Згідно з результатами розрахунків введення N-фенільного замісника R₁ в гідразонну систему >N-N=C< не змінює π-порядок зв'язку C=N, а введення C-фенільної групи R₃ викликає його подальше суттєве зниження. Тому у випадку 3-фенілзаміщених 2-піразолінів XIII, IV до ν_{C=N} ми віднесли малоінтенсивну смугу, що спостерігається для цього типу похідних при більш низькій частоті (1550 - 1555 см⁻¹). Така інтерпретація узгоджується з високою інтенсивністю цієї смуги в спектрах КР.

Для характеристики просторової будови молекул досліджуваних хіральних N-ариліденамінів використано PCA окремих представників похідних S-ФЕА і

S-БЕА та теоретичний конформаційний аналіз методом ММ. Конформаційний аналіз проведено для найпростіших з досліджуваних структур - *транс*-ізомерів 4-фенілбензиліденамінів III і IV, сполуки Ib і відповідного модельного іміну Iи (R = C₆H₅), а також для похідного 1,3-дифеніл-2-піразоліна IX. Розрахунки підтвердили передбачену конформаційну лабільність досліджуваних N-ариліденамінів - можливість співіснування ряду їх конформерів з близькими значеннями стеричної енергії (E_{ст}). При цьому конформаційна різноманітність структур III і Ib визначається, головним чином, одним параметром - торсійним кутом, що характеризує загальмоване обертання навколо зв'язку N-C*. В сполуках IV і Iи додаткові, порівняно із структурами III і Ib, внутрішні обертання навколо зв'язку C*-C(H₂) визначають можливість співіснування дев'яти стабільних конформерів з близькими значеннями E_{ст}.

Важливим є те, що для сполук III і Ib альтернативні конформації характеризуються практично однаковими розрахованою анізотричністю молекул (α) та орієнтацією фенільного і метильного замісників при хіральному центрі відносно осі N-ариліденового фрагменту, тобто конформаційні переходи в цих сполуках не супроводжуються суттєвою зміною геометричної форми молекул. На відміну від цього у випадку сполук IV і Iи можливі конформери двох типів (характерні конформації кожного типу показано на малюнку 1). Загальною особливістю конформацій першого типу є близька до ортогональної взаємна орієнтація осей двох несупражених π -електронних груп (N-ариліденімінної та бензильної) і, як наслідок, відносно низька анізотричність молекул (α 1.7-2.0 для IV і 2.4-2.9 у випадку Iи). Конформери другого типу з *транс*-положенням бензильної групи та ариліденімінного фрагмента характеризуються більш високою анізотричністю молекул (α 3.4-3.6 у випадку IV і 4.1-4.6 для Iи). Хоча енергетично найбільш вигідні конформери структур IV і Iи відносяться до першого типу, але незначна енергетична різниця двох основних можливих типів конформацій (0.4-0.8 ккал/моль) дає підстави припустити, що в анізотропному РК середовищі вміст високоанізотричних форм буде зростати, особливо з підвищенням температури.



Малюнок 1. Типові конформації молекул сполуки IV: низькоанізотрична А і високоанізотрична В.

Аналіз молекулярних моделей показав, що сполуки обох рядів I і II в будь-якій із можливих стабільних конформацій характеризуються досить анізот-

ричною квазіциліндричною формою молекул. При цьому вісь π -електронного фрагменту цих сполук орієнтована вздовж довгої молекулярної осі. Вздовж тієї ж осі орієнтовані і алкільні замісники, введені в *пара*-положення термінального бензольного кільця. Це обумовлює збільшення анізотрії молекул досліджуваних сполук симбатно довжині алкільного ланцюжка.

У випадку високоанізотричних конформерів сполук II і фенільна, і метильна групи практично повністю "вписуються" в поперечний розмір циліндра, утвореного π -електронним фрагментом. На відміну від цього в будь-яких конформаціях імінів I вказані групи утворюють помітний "боковий виступ", що обумовлює, видимо, більш високий ступінь їх хіральності в порівнянні із сполуками II. В той самий час молекули імінів II внаслідок їх конформаційних особливостей мають статистично більш анізотричну форму, сприятливу для формування мезофаз.

На прикладі сполуки IV методом РСА¹⁾ вивчено особливості будови молекул імінів, похідних S-БЕА, в кристалічній фазі. Знайдена з даних РСА геометрія молекул IV в кристалі відповідає одній з розрахункових конформацій, яка на 0.4 ккал/моль вища по енергії, ніж найбільш вигідна форма. Цей приклад відповідає уявленням щодо можливої різниці для конформаційно лабільних сполук конформацій, що реалізуються в кристалічній фазі та в розчинах.

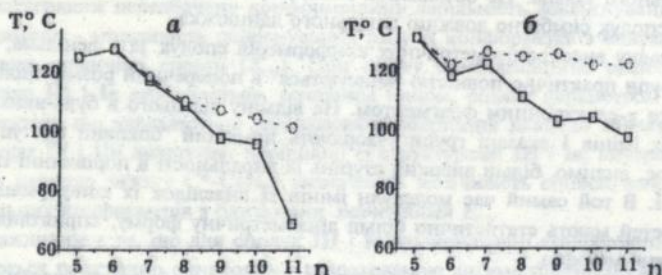
На прикладі іміну IX за даними РСА¹⁾ охарактеризовано особливості конформації S- α -фенілетилімінного фрагменту молекул, що реалізується в кристалічній фазі. Крім того, отримані різні довжини зв'язків C=N (екзо- та ендоциклічних) в цій структурі, як свідчення їхнього різного порядку зв'язку, та співставлення геометричних характеристик сполуки IX з літературними даними для 1,3-дифеніл-2-піразоліну дають експериментальну інформацію щодо особливостей електронних ефектів в 2-піразолінових системах і підтверджують наведене вище віднесення ν_{C-N} в ІЧ спектрах похідних 2-піразоліну.

У третьому розділі обговорено результати досліджень мезоморфних властивостей отриманих нових хіральних N-ариліденамінів і закономірності їхньої поведінки в мезоморфних системах з індукованою спіральною структурою.

Ідентифікація мезофаз досліджуваних сполук проведена методами політермічної поляризаційної мікроскопії та (в окремих випадках) малокутової рентгенографії. Мезоморфні властивості виявлені для N-ариліденамінів із складноєфірною групою, причому для таких, що мають фрагмент феніл-(4-феніл)бензоату $C_nH_{2n+1}C_6H_4C_6H_4COOC_6H_4$ - не менш ніж з п'ятьма вуглецевими атомами в *n*-алкільному заміснику (Ie-м, IIд-м). Ці сполуки утворюють смектичні мезофази (переважно смектики А). При цьому мезоморфні іміни ряду II характеризуються більш високою термостабільністю мезофаз і більш широким тем-

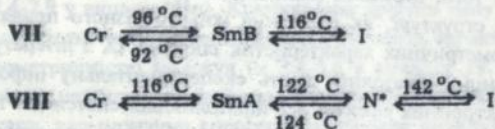
¹⁾ Автор дякує Лакіну Є.Є., Кузнецову В.П. (Інститут монокристалів НАНУ) і Кулішову В.І., Толочко А.С. (Інститут фізики НАНУ), які виконали рентгеноструктурний експеримент та розшифровку структур IV і IX.

пературним інтервалом мезоморфного стану, ніж відповідні іміни I (мал. 2), що інтерпретовано як наслідок відміченої вище здатності похідних S-БЕА набувати в мезофазах переважно високоанізотричні молекулярні конформації.



Малюнок 2. Залежність температур плавлення (суцільні лінії) та температура ізотропного переходу (штрихові лінії) від числа вуглецевих атомів (n) в алкільному заміснику сполук Ie-м (а) і II-м (б).

Мезоморфні властивості проявляють також і деякі отримані циклогексанові аналоги (VII, VIII) вищевказаного типу сполук I і II. Їх особливості обговорено із врахуванням впливу заміни бензольних кілець циклогексановими як на енергію анізотропної міжмолекулярної взаємодії в мезофазах, так і на енергію кристалічної ґратки:



Важливим є те, що похідні фенілбензоату Iб, IIа-г навіть при наявності протяжних n-оксіалкільних замісників (n = 7-10) не утворюють мезофаз. Співставлення особливостей проявів мезоморфізму сполук I, II з літературними даними для N-ариліденамінів з різними замісниками при атомі азоту показало, що хіральні структури виявляють мезоморфні властивості при більшій протяжності π-електронної системи, ніж у випадку ахіральних структурних аналогів з N-алкільними групами нормальної будови.

Розглянуто два найважливіших аспекти поведінки отриманих хіральних N-ариліденамінів в мезоморфних системах з індукованою спіральною структурою: по-перше, ефективність індуктування спірального впорядкування і її залежність як від будови хірального іміну, так і від хімічної природи нематичного розчинника (похідні 4-ціанобіфенілу та фенілбензоату); по-друге, вплив ХД різної будови на термостабільність індуктованих холестеричних мезофаз.

Усі досліджені хіральні N-ариліденаміни I-X при введенні в нематичні мезофази 4-пентил- (5ЦБ) і 4-октил-4'-ціанобіфенілів (8ЦБ) індукують ліву холе-

стеричну спіраль. При цьому, незважаючи на вищевідмічену конформаційну лабільність цих хіральных ланцюжкових структур, вони виявляють, як правило, високу закручуючу здатність ($[\beta]$, табл. 3), такого ж порядку, що й для раніш вивчених конформаційно однорідних хіральных 2-ариліден-*n*-ментан-3-онів. Таким чином, сформульована раніше вимога конформаційної однорідності молекул, як умови високої закручуючої здатності ХД, не має загального характеру. Очевидно, в разі досліджуваних імінів їх конформери, що співіснують в інтервалі індукованих холестеричних мезофаз, характеризуються однаковим знаком закручування. Закручування різного знаку постульовано для конформерів бананочолоїдної форми сполуки IX, що має найнижче значення $[\beta]$.

Таблиця 3. Закручуюча здатність ($[\beta]$) сполук I-X в ШСБ

| Сполука | n | $-\beta$, мкм ⁻¹ ·мол. дол. ⁻¹ | Сполука | n | $-\beta$, мкм ⁻¹ ·мол. дол. ⁻¹ |
|---------|----|-------------------------------------------------------|---------|----|-------------------------------------------------------|
| Ia | | 34.4±1.5 | Ha | 7 | 27.3±1.1 |
| Iб | | 40.4±1.0 | IIб | 8 | 27.6±0.9 |
| Iв | 0 | 39.7±3.0 | IIв | 9 | 27.7±0.8 |
| Iг | 1 | 42.2±2.9 | IIг | 10 | 26.4±0.8 |
| Id | 4 | 40.1±2.0 | IIд | 5 | 32.5±1.3 |
| Ie | 5 | 41.6±1.2 | IIe | 6 | 33.6±1.8 |
| Iж | 6 | 42.5±1.4 | IIж | 7 | 33.4±1.1 |
| Iз | 7 | 42.0±3.7 | IIз | 8 | 32.6±2.4 |
| Iі | 8 | 42.4±2.1 | IIі | 9 | 32.8±1.0 |
| Iк | 9 | 43.2±2.2 | IIк | 10 | 33.6±0.8 |
| Il | 10 | 41.4±1.1 | IIл | 11 | 34.6±2.2 |
| Iм | 11 | 40.5±1.7 | IIм | 12 | 32.8±3.0 |
| Iн | | 39.0±3.4 | | | |
| III | | 30.3±1.7 | VI | | 31.0±2.7 |
| V | | 19.9±1.2 | VIa | | 26.3±1.0 |
| | | | VIб | | 26.2±0.4 |
| VII | | 43.4±1.6 | VIII | | 34.0±1.0 |
| IX | | 11.5±0.8 | X | | 36.0±1.7 |

Важливо відзначити, що досліджувані сполуки в будь-якій з можливих конформацій характеризуються, як правило, досить анізотричною квазіциліндричною формою молекул і високою анізотропією поляризованості, що є необхідною умовою прояву високої закручуючої здатності. Така молекулярна форма забезпечена наявністю протяжного π -електронного N-ариліденового фрагмента. Подовження цього фрагмента веде до зростання $[\beta]$ в послідовності сполук: V << Ia < Ib = Iv або IIa-г < IIд-к. Закономірно, що такий ефект є затухаючим.

Введення в *para*-положення кінцевого бензольного ядра алкільного замісника, а також варіювання його довжини практично не впливає на закручуючу здатність ХД (табл. 3, сполуки Іг-м, Па-г, Пд-м).

Систематичне зменшення $|\beta|$, що спостерігається при заміні фенільної групи при хіральному центрі сполук Іе-н на бензильну (сполуки Пд-м, табл. 3), інтерпретовано як наслідок більшої різниці пари замісників CH_3 , C_6H_5 в структурах І, ніж CH_3 , $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ в сполуках ІІ з однаковим π -електронним фрагментом. В дисертації проаналізовано також інші приклади за літературними даними, що підтверджують ці уявлення. Тому значну різницю замісників при хіральному центрі за їх об'ємними та поляризаційними характеристиками, що є засобом досягнення високого ступеня хіральності молекул, висунуто як один з основних принципів молекулярного конструювання високозакручуючих ХД до РК систем.

В системах на основі мезогенів складнофірного типу закручуюча здатність хіральних N-ариліденамінів в 1.5-2 рази нижча, ніж в мезофазах 4-алкіл-4'-ціанобіфенілів. Це може бути зв'язано з утворенням циботактичних груп в нематичних фазах складнофірних мезогенів і суттєвим підвищенням їх пружних властивостей і відповідно здатності "закручуватися" хіральними домішками.

Розвпорядковуючий (дестабілізуючий) вплив ХД в індукованих холестеричних мезофазах характеризується концентраційним градієнтом зміни температури холестерико-ізотропного переходу ($d\Delta T_i/dc < 0$) (параметр А, табл. 4). В ряду досліджених імінів такий вплив послаблюється з подовженням як π -електронного фрагмента (Іа, Ів), так і термінальної алкільної групи, переходячи в термостабілізуючий ефект ($d\Delta T_i/dc > 0$) (Іг, Ік, Пд). Значна різниця параметра А отримана також для імінів ІІІ і ІV з фенілетильним та бензилетильним замісниками при атомі азоту (табл. 4). Більш слабка розвпорядковуюча дія іміна ІV, в порівнянні до ІІІ, згідно з результатами конформаційного аналізу, розглянута як наслідок придбання молекулами ІV в орієнтуючому нематичному середовищі більш анізотричних конформацій, ніж у випадку сполуки ІІІ. До аналогічного висновку приводить також порівняння параметра А для сполук радів І і ІІ (наприклад, Ік і Пд, табл. 4).

Таблиця 4. Вплив хіральних домішок на термостабільність індукованих холестеричних мезофаз на основі 5ЦБ

| Сполуки | А, град. / мол.проц. | Сполуки | А, град. / мол.проц. |
|---------|----------------------|---------|----------------------|
| Іа | -1.88±0.14 | ІІІ | -1.98±0.19 |
| Іб | -0.71±0.15 | ІV | -0.88±0.10 |
| Ів | -0.16±0.10 | Пд | +1.73±0.29 |
| Іг | +0.48±0.14 | ІХ | -1.05±0.24 |
| Ік | +0.66±0.09 | | |

У четвертому розділі приведені методики синтезу основних цільових продуктів, а також описані засоби і умови дослідження фізико-хімічних властивостей як індивідуальних хіральних сполук, так і РК композицій.

ВИСНОВКИ РОБОТИ

1. В ряду вперше синтезованих хіральних N-ариліденамінів з S- α -феніл- або S- α -бензилетильними замісниками при атомі азоту мезоморфні властивості проявляють сполуки з фрагментом феніл-(4-феніл)бензоату, що мають в термінальному бензолному кільці *п*-алкільні групи не менш ніж з п'ятьма вуглецевими атомами.

2. N-Ариліденаміни з різними хіральними замісниками при атомі азоту виявляють мезоморфні властивості при більшій протяжності π -електронної системи ариліденового фрагменту, ніж у випадку їх ахіральних структурних аналогів з N-алкільними групами нормальної будови. Здатність мезоморфних N-ариліденпохідних S- α -бензилетиламіну набувати в мезофазі переважно високоанізотричні молекулярні конформації обумовлює більш високу термостабільність їхніх мезофаз і більш широкий температурний інтервал мезоморфного стану, в порівнянні з аналогічними сполуками на основі S- α -фенілетиламіну з меншою анізотричністю молекул в будь-якій із стабільних конформацій.

3. Показано, що конформаційна лабільність хіральних ланцюжкових структур типу N-ариліденпохідних S- α -феніл- та S- α -бензилетиламінів не виключає можливості високої закручуючої здатності при їх введенні в нематичні або смектичні С мезофазі. Сполуки з S- α -фенілетильним замісником при атомі азоту мають, як правило, більш високу закручуючу здатність, ніж їх аналоги - похідні S- α -бензилетиламіну. В системах на основі мезогенів складноєфірного типу закручуюча здатність досліджених хіральних N-ариліденамінів у 1.5-2 рази нижча, ніж в мезофазах 4-алкіл-4'-ціанобіфенілів.

4. Наявність в молекулах хіральних сполук протяжного π -електронного фрагмента (хіральна квазіциліндрична молекулярна форма) і значна різниця замісників при хіральному центрі за їх об'ємними та поляризаційними характеристиками, як засіб досягнення високого ступеня хіральності, є найважливішими принципами молекулярного конструювання високозакручуючих хіральних домішок до РК систем.

5. Розвпорядковуючий (дестабілізуючий) вплив хіральних домішок в індукованих холестеричних мезофазах в ряду досліджених імінів послаблюється з подовженням як π -електронного фрагмента, так і термінального алкільного замісника, переходячи в термостабілізуючий ефект, що посилюється з подальшою зміною вказаних структурних факторів. N-ариліденпохідні S- α -бензилетиламіну викликають більш слабкий розвпорядковуючий (або сильніший стабілізуючий) вплив в мезофазах в порівнянні з аналогічними похідними S- α -фенілетиламіну.

6. Отримано-докази (РСА, аналіз ІЧ і КР спектрів, квантовохімічні розрахунки) суттєво різного порядку подвійного зв'язку $C=N$ в молекулах похідних 2-піразоліну різних структурних типів і сильнішого поляризуючого впливу 2-піразолінового циклу на 1-фенільну, ніж на 3-фенільну групи. Уточнено віднесення валентних коливань групи $C=N$ 2-піразолінового циклу: слабка смуга в області 1600 см^{-1} для 2-піразоліну і його моно-1-арилзаміщених і смуга при $1550 - 1555\text{ см}^{-1}$ у випадку похідних з 3-арильним замісником.

Апробація матеріалів дисертації відбувалась на XIV Міжнародній конференції з рідких кристалів (Італія, Піза, 1992), на VIII Всесоюзному симпозиумі з міжмолекулярної взаємодії та конформацій молекул (Новосибірськ, 1990), на VI Всесоюзній конференції з термодинаміки органічних сполук (Мінськ, 1990), на Літній Європейській конференції з рідких кристалів (Вільнюс, 1991), на VI Всесоюзній нараді з органічної кристалохімії (Київ, 1991).

Основні результати дослідження опубліковані в роботах:

1. Крамаренко Н.Л., Семенкова Г.П., Кулишов В.И., Толочко А.С., Кутуля Л.А., Ващенко В.В., Хандримайлова Т.В. Наблюдение геликондальной смектики А (SmA^*) в полиморфных жидкокристаллических системах с индуцированной спиральной структурой // Кристаллография. - 1992. - Т. 37, №5. - С. 1266-1274.

2. Кутуля Л.А., Семенкова Г.П., Ярмоленко С.Н., Федоряко А.П., Новикова И.Е., Паценкер Л.Д. Новые хиральные имины на основе S- α -фенил- и S- α -бензилэтиламиннов в индуцированных холестерических и смектических мезофазах. I. Строение и закручивающая способность хиральных добавок в индуцированных холестерических мезофазах 4-алкил-4'-цианобифенилов // Кристаллография. 1993. - Т. 38. Вып.1. - С. 2-19.

3. Кутуля Л.А., Семенкова Г.П., Суров Ю.Н., Чепелева Л.В., Ванкевич А.В. К вопросу об отнесении полос в ИК спектрах производных 2-пиразолина // Вестник ХГУ. Проблемы межмолекулярных взаимодействий. - 1993. - № 377. - С. 97-103.

4. Kramarenko N.L., Semenкова G.P., Kulishov V.I., Tolochko A.S., Kutulya L.A., Vaschenko V.V. Helical smectic A (SA^*) in polymorphic liquid crystalline systems with induced spiral structure // Liquid Crystals. - 1994. - V. 17. № 3. - P. 351-360.

5. Kutulya L.A., Semenкова G.P., Kramarenko N.L., Kulishov V.I., Patsenker L.D., Tolochko A.S., Batrachenko L.A. New chiral imines S- α -phenyl- and S- α -benzylethylamine derivatives - potential components of liquid crystal materials for electronics and thermography // Functional Materials. - 1994. - V. 1. - № 1. - P. 128-143.

6. Кутуля Л.А., Кузнецов В.П., Паценкер Л.Д., Лакин Е.Е., Семенкова Г.П. Молекулярная и кристаллическая структура хирального N-(4'-фенилбензилиден)-S- α -бензилэтиламина // Кристаллография. - 1995. - № 2. - С. 1-10.

7. Кутуля Л.А., Семенкова Г.П., Паникарская В.Д., Гришина Г.В., Ярмоленко С.Н. Мезоморфизм хиральных иминов на основе S- α -фенил- и S- α -бензилэтиламинов // VI Всесоюз. конф. "Термодинамика органических соединений". Тез. докл. - Минск, 1990. - С. 50.

8. Семенкова Г.П., Ярмоленко С.Н., Кутуля Л.А., Крамаренко Н.Л., Шкабара Н.В., Гришина Г.В. Конформационное строение, особенности мезоморфизма и закручивающая способность хиральных иминов на основе S- α -фенил- и S- α -бензилэтиламинов // VIII Всесоюз. Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Тез. докл. - Новосибирск, 1990. - Ч. 2. С. 71.

9. Кулишов В.И., Семенкова Г.П., Толочко А.С., Кутуля Л.А., Ярмоленко С.Н. Молекулярная структура 1,3-диарил-2-пиразолинов с хиральными электроноакцепторными заместителями в N-фенильном ядре // VI Всесоюз. Совещ. по орган. кристаллохимии. - Киев, 1991. - С. 142.

10. Kutulya L.A., Semenkov G.P., Yarmolenko S.N., Kramarenko N.L., Handrimailova T.V., Novikova I.E., Kulishov V.I., Tolochko A.S. Synthesis and Research of Spacial Structure, Mesomorphic Characteristics and Helical Twisting Power of the New Chiral Mesogenes Based on S- α -phenyl- and S- α -benzylethylamines // Summer Europ. Liq. Cryst. Conf. - Vilnius, 1991. - P. 153.

11. Semenkov G.P., Kutulya L.A., Obuhova T.A., Kramarenko N.L., Novikova I.E. The new mesogenic chiral esters based on 4-trans-(4-trans-n-pentylcyclohexyl)-cyclohexanecarboxylic acid // Summer Europ. Liq. Cryst. Conf. - Vilnius, 1991. - P. 149.

12. Kutulya L.A., Semenkov G.P., Fedoryako A.P.; Patsenker L.D., Yarmolenko S.N., Novikova I.E. New chiral imines - S- α -phenyl- and S- α -benzylethylamine derivatives in induced cholesteric systems // The 14th Intern. Liq. Cryst. Conf. Abstr. - Italy, Pisa, 1992. - V. 1. - P. 90.

Семенкова Г.П. Новые хиральные имины, производные S- α -фенил- и S- α -бензилэтиламинов: строение, особенности мезоморфизма и поведение в жидкокристаллических системах с индуцированной спиральной структурой.

Диссертация является рукописью. Представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03. - органическая химия. Защита состоится в Харьковском государственном университете, г. Харьков, 1995.

Синтезированы новые хиральные N-арилиденамины, производные S- α -фенил- и S- α -бензилэтиламинов, и исследовано пространственное строение их молекул методами РСА и молекулярной механики. Установлено наличие мезоморфизма у соединений с группировкой фенил-(4-фенил)бензоата в N-арилиденном фрагменте, содержащей в терминальном бензольном кольце n-алкильный заместитель не менее чем с пятью углеродными атомами. Показа-

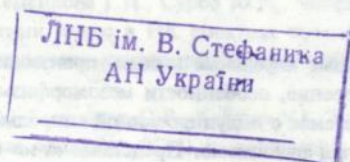
но, що мезоморфні производні S- α -бензилетиламіна характеризуються більш високою термостабільністю мезофазы і більш широким температурним інтервалом мезоморфного стану, ніж відповідуючі іміни на основі S- α -фенілетіламіна. Вироблені деякі загальні підходи до молекулярного конструювання високоєфективних хіральних компонентів жидкокристалічних матеріалів.

Semenkova G.P. New chiral imines - S- α -phenyl- and S- α -benzylethylamine derivatives: the structure, the mesomorphic properties and behaviour in liquid crystalline systems with induced helical structure.

Cand.Sci.Chem. Thesis (manuscript) on organic chemistry (02.00.03.), Kharkov State University, Kharkov, 1995.

New chiral N-aryldenamines - S- α -phenyl and S- α -benzylethylamine derivatives were synthesized and their space structures was studied by X-ray analysis and molecular mechanic method. The mesomorphism of compounds with the phenyl-(4-phenyl)benzoate group containing no less 5 carbon atoms in the alkyl substituent of the terminal benzene ring was established. The mesomorphic S- α -benzylethylamine derivatives possess the higher thermostability and wider mesophase temperature range in comparison with the S- α -phenylethylamine ones. The some general approaches for molecular design of the highly effective chiral components of liquid crystalline materials have been proposed.

Ключові слова: хіральні N-ариліденаміни, похідні S- α -феніл- та S- α -бензилетиламінів, мезоморфні властивості, рідкокристалічні системи, закручуюча здатність, термостабільність мезофаз, принципи молекулярного конструювання.



Відповідальний за випуск к.х.н. Ткачов В.О.

Підписано до друку 19.09.95 р. Формат 60×84 1/16.
Обл.-вид. л. 1,0. Тираж 80. Замовл. №18. Безплатно.

Ротапрінт Інституту монокристалів НАН України,
Харків, пр.Леніна, 60.

443231

AB 33.197