

Synthese und ferroelektrische Eigenschaften chiraler Ester von 2,5-Diphenylpyrimidinen mit α -Fluorcarbonsäuren

Synthesis and Ferroelectric Properties of 2,5-Diphenylpyrimidines with Different α -Fluorocarboxylic Acids

Jan Bömelburg, Gerd Heppke* und Andreas Ranft

Iwan-N.-Stranski-Institut, Technische Universität Berlin, Sekr. ER 11, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, FRG

Z. Naturforsch. **44b**, 1127–1131 (1989); eingegangen am 6. März 1989

Liquid Crystals, Smectic Liquid Crystals, Ferroelectric Properties, Chiral α -Fluorocarboxylic Acid Esters, 2,5-Diphenylpyrimidines

Chiral esters of 2-[4-*n*-hexylphenyl]-5-[4-hydroxyphenyl]pyrimidine and 2-[4-*n*-hexyloxyphenyl]-5-[4-hydroxyphenyl]pyrimidine with four different α -fluorocarboxylic acids have been synthesized. The spontaneous polarization and the tilt angles in the smectic C* phase were measured as a function of temperature. All compounds exhibit wide range smectic C* phases, the highest values of the spontaneous polarization being about 400 nC/cm². Additionally the spontaneous polarization in a higher ordered smectic phase was determined, the values ranging up to about 600 nC/cm². The spontaneous polarization/tilt angle ratio strongly increases with decreasing temperature.

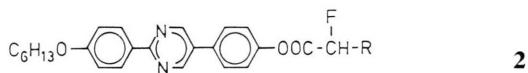
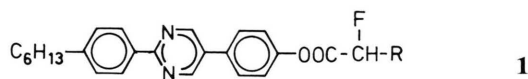
Einleitung

Es ist bekannt, daß getiltete smektische Phasen, die von chiralen Molekülen gebildet werden, ferroelektrische Eigenschaften zeigen. Diese Eigenschaften hängen sehr empfindlich von der Molekülstruktur ab. Hohe Werte der spontanen Polarisation lassen sich nur erzielen, wenn ein laterales Dipolmoment möglichst direkt am chiralen Zentrum eingeführt wird. Allerdings wirkt sich diese Strukturänderung meist negativ auf die Tendenz zur Ausbildung der SmC*-Phase aus. Als günstiges chirales Strukturelement haben sich in jüngster Zeit die von Aminosäuren abgeleiteten α -Chlorcarbonsäuren erwiesen [1]. Wenig dagegen ist über entsprechende ferroelektrische Verbindungen bekannt, in denen als Halogen am chiralen Zentrum Fluor eingeführt wurde [2, 3]. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher die Synthese und Untersuchung der ferroelektrischen Eigenschaften neuer α -Fluorcarbonsäureester. Als mesogenes Strukturelement wurde ein 2,5-Diphenylpyrimidinsystem ausgewählt, das, wie kürzlich durchgeführte Untersuchungen gezeigt haben, mit α -Chlorcarbonsäuren SmC*-Phasen mit weitem Temperaturbereich ausbildet, in denen die spontane Polarisation sehr hohe Werte annimmt [4].

Neben der Beschreibung der Synthese dieser Verbindungen wird in der vorliegenden Arbeit über die Messung der Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation sowie des Tiltwinkels berichtet. Mit diesen Meßwerten wird die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Polarisation zum Tiltwinkel untersucht.

Experimentelles

Es wurden je vier α -Fluorcarbonsäureester mit zwei verschiedenen 2,5-Diphenylpyrimidinsystemen als mesogenem Teil hergestellt.



- R = a) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ „Valin“
 b) $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ „Leucin“
 c) $-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ „Isoleucin“
 d) $-\text{C}_3\text{H}_7$ „Norvalin“

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Heppke.

Alle Verbindungen zeigen breite smektische A- und C*-Phasen sowie meist monotrope höhergeordnete Phasen. Mischbarkeitsuntersuchungen mit TBBA deuten darauf hin, daß es sich bei der smektischen S₄-Phase um eine smektische G-Phase handelt. Zur Bestimmung des Phasentyps der höhergeordneten smektischen Phasen sind jedoch noch genauere Untersuchungen notwendig. Die Klärpunkte der Alkyl-oxy-pyrimidine **2** liegen höher als die der Alkylpyrimidine **1**, während die Schmelzpunkte niedriger liegen. Da auch die Umwandlungstemperaturen der SmC*-Phase zur SmA-Phase bei den Alkyl-oxy-pyrimidinen **2** wesentlich höher sind, haben diese sowohl die breitere smektische C*-Phase als auch den größeren Mesophasenbereich insgesamt. Es fällt auf, daß die beiden Ester der (S)-2-Fluor-(S)-2-methylpentansäure **1c**, **2c** („Isoleucin“) die niedrigsten Klärpunkte und SmC*-SmA-Umwandlungstemperaturen haben.

In Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation der Alkylpyrimidine **1a–d** dargestellt. Alle vier Verbindungen zeigen hohe Werte der spontanen Polarisation bis zu 300 nC/cm². Bei gleicher Temperatur bezogen auf die SmC*-SmA-Umwandlungstemperatur weist die Verbindung **1c** („Isoleucin“) den höchsten Wert für P_s auf. Dann folgen **1a**, **1b** und **1d**. Die gleiche Reihenfolge läßt sich für die Alkyl-oxy-pyrimidine **2** beobachten,

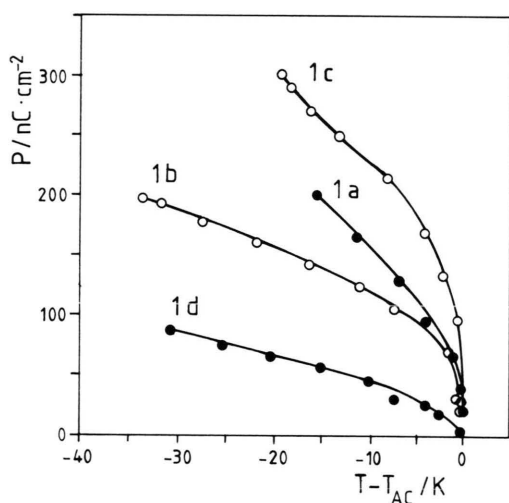


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation der Alkylpyrimidine (**a** bis **d** kennzeichnen α -Fluorcarbonsäureester, die sich von den Aminosäuren Valin, Leucin, Isoleucin und Norvalin ableiten).

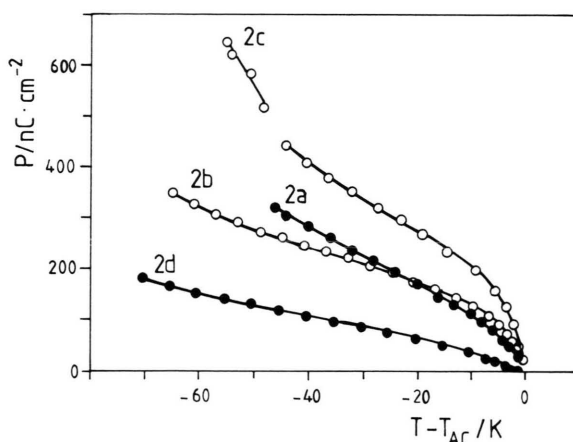


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation der Alkyl-oxy-pyrimidine (Indizierung wie in Abb. 1); Verbindung **2c** zeigt eine Phasenumwandlung mit einem Sprung der spontanen Polarisation.

für die die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation in Abb. 2 wiedergegeben ist, wobei die maximalen Werte von P_s hier jedoch wesentlich größer sind (für **2c** bis zu 450 nC/cm²). Da bei gleicher Temperatur (wiederum bezogen auf die SmC*-SmA-Umwandlung) jedoch eher die jeweiligen Alkylpyrimidine die höhere spontane Polarisation haben, sind die großen Werte der Polarisation P_s der Alkyl-oxy-pyrimidine auf den wesentlich breiteren Temperaturbereich der smektischen C*-Phase dieser Verbindungen zurückzuführen. Bemerkenswert ist, daß die Verbindung **2c** eine ferroelektrisch schaltende hochgeordnete Phase aufweist, in der P_s bis zu einem Wert von 650 nC/cm² ansteigt. An der Phasenumwandlung erfolgt ein Sprung des Wertes der spontanen Polarisation.

Die Temperaturabhängigkeit der Tiltwinkel ist für die Verbindungen **1a–d** in Abb. 3 und für die Verbindungen **2a–d** in Abb. 4 dargestellt. Die Tiltwinkel in der smektischen C*-Phase erreichen Maximalwerte um 30°, wobei wiederum die Alkyl-oxy-pyrimidine die größeren Werte für die Tiltwinkel aufweisen. Auch hier zeigen die Verbindungen mit dem Säurerest c („Isoleucin“) die größten Tiltwinkel und die mit dem Rest d („Norvalin“) die kleinsten.

Für die 2,5-Diphenylpyrimidine **2c** („Isoleucin“) und **2d** („Norvalin“) ist das Verhältnis der spontanen Polarisation zum Tiltwinkel in Abb. 5 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

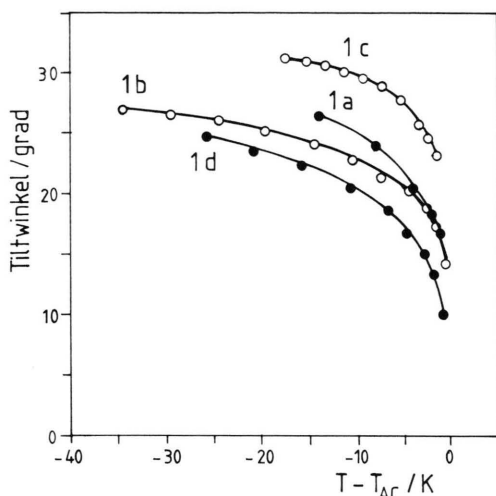


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Tiltwinkel der Alkylpyrimidine (Indizierung wie in Abb. 1).

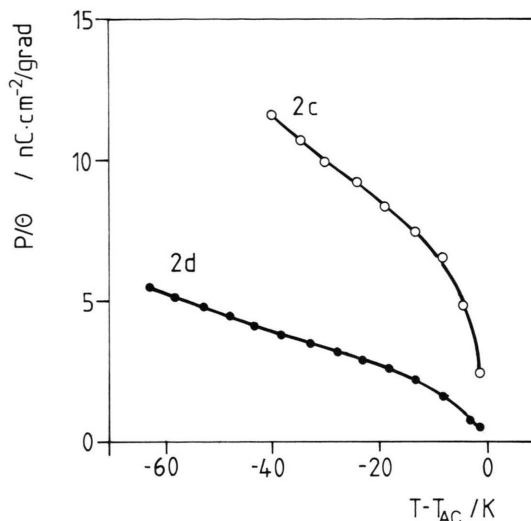


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Polarisation zum Tiltwinkel am Beispiel der Verbindungen **2c** und **2d**.

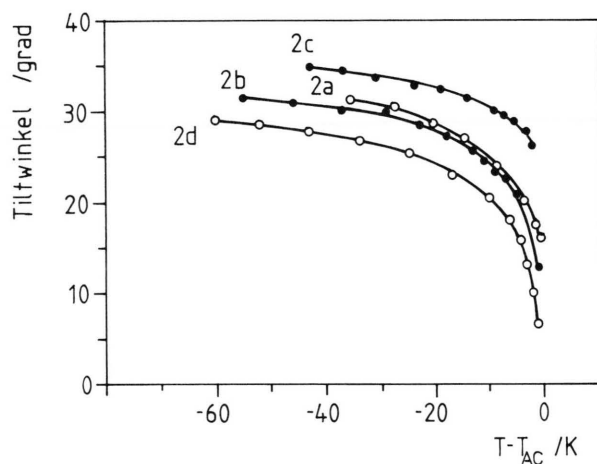


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Tiltwinkel der Alkyl-oxypyrimidine (Indizierung wie in Abb. 1).

Hierbei ergeben sich mit abnehmender Temperatur stark ansteigende Kurven. Es erfolgt ein sehr steiler Anstieg in der Nähe der Umwandlung, der 10 bis 15 Grad unter der Umwandlung in einen annähernd linearen Kurvenverlauf mündet. Die Größe des Verhältnisses P_s/θ ist für beide Verbindungen sehr unterschiedlich. Während die Messung für **2c** („Isoleucin“) kurz unterhalb der Umwandlung ungefähr $3 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-1}$ ergibt und 40° darunter $12 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-1}$ erreicht, liegen die entsprechen-

den Werte für **2d** („Norvalin“) unterhalb von $1 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-1}$ und knapp oberhalb von $4 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-1}$. Sie verhalten sich ähnlich wie entsprechende Ester der α -Chlorcarbonsäuren [4].

Bei den durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die hier dargestellten α -Fluorcarbonsäureester erstaunlich hohe thermische Stabilität, selbst bei Temperaturen oberhalb der Klärpunkte, besitzen. Weitere günstige Eigenschaften sind der große Mesophasenbereich und die nachgewiesenen hohen Werte der spontanen Polarisation.

Synthesevorschrift

1. Synthese der α -Fluorcarbonsäuren

a) Reagens

70 ml Fluorwasserstofflösung in Pyridin (70% HF; MERCK) wurde bei -20°C durch vorsichtiges Zutropfen von 37 ml abs. Pyridin auf die erforderliche Konzentration (48% HF) verdünnt.

b) Allgemeine Vorschrift;

z. B. 2-Fluor-3-methylpentansäure

Zu 6,15 g (46,9 mmol) L-Isoleucin, gelöst in der oben hergestellten Fluorwasserstofflösung in Pyridin in einem Polypropylen-Kolben bei 0°C , wurden unter Rühren 4,9 g (71 mmol) Natriumnitrit in drei Portionen innerhalb von 30 min zugegeben. Anschließend wurde 5 h bei R.T. gerührt, die Reak-

tionsmischung mit 200 ml Eiswasser versetzt und in einem Scheidetrichter aus Polypropylen dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden dreimal mit gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Benzol aufgenommen, erneut über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Solvens einer Kugelrohrdestillation unterworfen (Luftbadtemperatur 60–70 °C bei 0,03 mbar). Ausbeute: 3,2 g (51%).

¹H-NMR (Varian EM 390, CDCl₃): 4,8 ppm (dd, 48, 4,5 Hz; 1H); 2,2 ppm (m; 1H); 1,5 ppm (m; 2H); 1,0 ppm (t, 7 Hz; 6H).

2. Allgemeine Vorschrift zur Veresterung;

Beispiel Verbindung **2c**

2,26 g (17 mmol) 2-Fluor-3-methylpentansäure wurden mit 12 ml (170 mmol) Thionylchlorid und drei Tropfen abs. Dimethylformamid 5 h bei 0 °C gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde bei R.T. im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei 0 °C zuerst vorsichtig mit 2 ml abs. Pyridin und anschließend mit 1,95 g (5,7 mmol) 2-(4'-Hydroxy-

phenyl)-5-(4'-hexyloxyphenyl)-pyrimidin, gelöst in 5 ml abs. Pyridin, versetzt. Es wurde 5 h bei R.T. gerührt, die Hauptmenge an Pyridin im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand in 100 ml Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wurde viermal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch dreimalige Säulenchromatographie (Kieselgel mit 10 Gew.-% Wasser, Methylenchlorid) und mehrfaches Umkristallisieren (Ethanol) gereinigt. Ausbeute: 1,05 g (39,8%).

¹H-NMR (Bruker WM 400, CDCl₃): 8,95 ppm (s; 2H); 8,43 ppm (d, 9 Hz; 2H); 7,65 ppm (d, 8,5 Hz; 2H); 7,29 ppm (d, 8,5 Hz; 2H); 7,01 ppm (d, 9 Hz; 2H); 5,07 ppm (dd, 48, 4,5 Hz; 1H); 4,05 ppm (t, 7 Hz; 2H); 1,82 ppm (quint., 7 Hz; 2H); 1,50 ppm (m; 2H); 1,2 ppm (m; 6H); 1,16 ppm (t, 7 Hz; 3H); 1,03 ppm (t, 7,5 Hz; 3H); 0,92 ppm (t, 7 Hz; 3H). – MS (*m/e*-Werte): 464 (72%), Molpeak; 444 (20%); 348 (10%); 347 (4%); 264 (bp).

Diese Arbeit wurde durch den Senator für Wirtschaft und Arbeit (ERP 2561), Berlin, und die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

- [1] Ch. Bahr und G. Heppke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **4**, 31 (1986).
- [2] K. Yoshino, M. Ozaki, H. Taniguchi, M. Ito, K. Satoh, N. Yamasaki und T. Kitazume, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, No. 2, L77 (1987).
- [3] H. Nohira, S. Nakamura und N. Kamei, im Druck.
- [4] G. Heppke, D. Löttsch und N. K. Sharma, Poster presented at the 1st Int. Symp. on Ferroel. Liq. Cryst. Arcachon (1987).

- [5] G. A. Olah, G. K. S. Prakash und Y. L. Chao, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2528 (1981).
- [6] F. Faustini, S. De Munary, A. Panzeri, V. Villa und C. A. Gandolfi, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4533 (1981).
- [7] J. Barber, R. Keck und J. Rétey, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1549 (1982).
- [8] H. Diamant, K. Drenck und R. Pepinsky, *Rev. Sci. Instrum.* **28**, 30 (1957).