

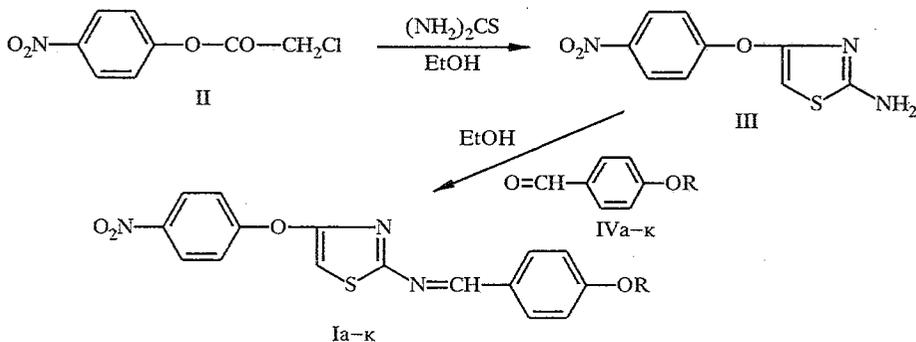
М. М. Мурза, А. С. Голованов, М. Г. Сафаров

НОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛА

Синтезированы 2-(4'-алкоксибензилиденамино)-4-(4-нитрофенокси)тиазолы, обладающие монотропным мезоморфизмом нематического типа в области 68...160 °С.

В последнее время жидкие кристаллы широко применяются в науке и технике [1, 2]. Перспективы практического использования стимулируют изучение физических свойств соединений, обладающих свойствами жидких кристаллов, в частности для улучшения характеристик основанных на них приборов. Следует заметить, что возможности теоретического и экспериментального исследования жидкокристаллического состояния далеко не исчерпаны. Это, прежде всего, относится к синтезу модельных соединений и установлению связи между их строением и стабильностью мезофазы.

В продолжение работ по синтезу и исследованию влияния структуры молекул на тип, стабильность и температурный интервал мезофазы азометинов, содержащих различные гетероциклические фрагменты [3, 4], нами впервые синтезированы 2-(4'-алкоксибензилиденамино)-4-(4-нитрофенокси)тиазолы (Ia—к) согласно приведенной схеме:



I, IV а R = CH₃, б R = C₂H₅, в R = C₃H₇, г R = C₄H₉, д R = C₅H₁₁, е R = C₆H₁₃, ж R = C₇H₁₅, з R = C₈H₁₇, и R = C₉H₁₉, к R = C₁₀H₂₁

В качестве исходного соединения использован 4-нитрофенолят натрия, который количественно ацилируется в щелочной среде хлорацетилхлоридом с образованием 4-нитро-О-хлорацетилфенола (II). Взаимодействие последнего с тиомочевинной в среде абсолютного этанола приводит к 2-амино-4-(4-нитрофенокси)тиазолу (III). Конденсацией тиазола III с ароматическими альдегидами IVa—к в абсолютном этаноле и в присутствии следов пиперидина получают соединения Ia—к.

Состав и структура синтезированных соединений подтверждены данными спектров ПМР и результатами элементного анализа. Так, в спектрах ПМР соединений Ia—к присутствуют сигналы протонов в области 0,5...0,9 (CH₃), 1,2...1,9 (CH₂, за исключением OCH₂), 3,5...4,2 (OCH₂), 6,7...7,9 м. д. (Ar). Синглетные сигналы протона тиазольного цикла и азометиновой группы проявляются при 7,1...7,2 и 9,7...9,8 м. д. соответственно.

Характеристики синтезированных соединений Ia—к

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Фазовые переходы*		Выход, %
		С	Н	N	T _Н , °С	T _И , °С	
Ia	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄ S	<u>57.71</u>	<u>3.96</u>	<u>11.58</u>	80	135	57
		57,46	3,69	11,82			
Iб	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄ S	<u>58.83</u>	<u>4.18</u>	<u>11.06</u>	78	121	55
		58,53	4,09	11,38			
Iв	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	<u>59.34</u>	<u>4.28</u>	<u>10.66</u>	76	133	62
		59,52	4,47	10,96			
Iг	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	<u>60.22</u>	<u>4.56</u>	<u>10.38</u>	70	159	57
		60,44	4,82	10,57			
Iд	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ O ₄ S	<u>61.22</u>	<u>5.01</u>	<u>10.06</u>	68	108	49
		61,30	5,14	10,21			
Iе	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	<u>61.86</u>	<u>5.34</u>	<u>9.75</u>	84	122	59
		62,10	5,45	9,88			
Iж	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₄ S	<u>62.64</u>	<u>5.45</u>	<u>9.38</u>	73	151	60
		62,85	5,73	9,56			
Iз	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	<u>63.26</u>	<u>5.82</u>	<u>9.12</u>	94	160	61
		63,56	6,00	9,26			
Iи	C ₂₅ H ₂₉ N ₃ O ₄ S	<u>64.06</u>	<u>6.14</u>	<u>8.68</u>	99	136	55
		64,22	6,25	8,99			
Iк	C ₂₆ H ₃₁ N ₃ O ₄ S	<u>64.72</u>	<u>6.38</u>	<u>8.58</u>	78	141	50
		64,84	6,49	8,72			

* T_Н — температура существования нематической модификации,
T_И — температуру переход в изотропную жидкость.

Для соединений Ia—к характерен мезоморфизм нематического типа в области 68...160 °С. С ростом длины алифатической цепочки в бензилиденовой компоненте температура просветления изменяется скачкообразно, имея тенденцию к увеличению в рядах соединений Iб—г, Iд—з, Iи,к и достигая своего максимального значения для соединений Iг и Iз. Кроме того, у азометинов Iг и Iж мезофаза существует в широком интервале температур, максимальное значение которого в случае соединения Iг составляет 89 °С. Для всех синтезированных соединений характерен монотропный мезоморфизм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на приборе Tesla BS-487B (80 МГц) в СНCl₃, внутренний стандарт ГМДС. Температуры фазовых переходов измерены на поляризационном микроскопе МИН-10 с термоприставкой в режиме нагревания. Индивидуальность и чистота всех описанных соединений контролировалась методом ТСХ на оксиде алюминия в системе толуол—хлороформ, 1 : 1.

Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

4-Нитро-О-хлорацетилфенол (II). К смеси 16,1 г (0,1 моль) 4-нитрофенолята натрия в 100 мл 2 н. водного раствора NaOH при интенсивном перемешивании добавляют по каплям 12,4 г (0,1 моль) хлорацетилхлорида и далее оставляют реакционную массу на 3 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок продукта II отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 17,3 г (81%). T_{пл} 94...95 °С. Найдено, %: С 44,82, Н 3,00, N 6,72. C₈H₆ClNO₄. Вычислено, %: С 44,57, Н 2,81, N 6,50.

2-Амино-4-(4-нитрофеноксиг)тиазол (III). Смесь 10,8 г (0,05 моль) соединения II и 3,8 г (0,05 моль) тиомочевины в 125 мл абсолютного этанола кипятят 8 ч, далее растворитель отгоняют, а остаток нейтрализуют 20% водным раствором соды. Выпавший осадок продукта III отфильтровывают и кристаллизуют из воды. Выход 6,8 г (63%). T_{пл} 89...90 °С. Найдено, %: С 45,87, Н 3,16, N 17,84. C₉H₇N₃O₃S. Вычислено, %: С 45,57, Н 2,97, N 17,71.

2-(4'-Алкоксибензилиденамино)-4-(4-нитрофенокситиазолы (Ia—к). Смесь 1 г (0,0042 моль) соединения III и 0,0042 моль альдегида IVa—к в 30 мл абсолютного этанола кипятят 4 ч в присутствии каталитического количества пиперидина. Выпавший при охлаждении осадок продукта Ia—к кристаллизуют из воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demus D., Sackman H. // Z. phys. Chem. — 1963. — Bd 222. — S. 127.
2. Lawson K., Flautt T. // J. Amer. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89. — P. 5489.
3. Мурза М. М., Сафаров М. Г., Назмуханова Р. М. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20. — С. 132.
4. Мурза М. М., Хлесткина Т. Р., Сафаров М. Г. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27. — С. 1046.

Башкирский государственный университет,
Уфа 450074

Поступило в редакцию 15.12.95