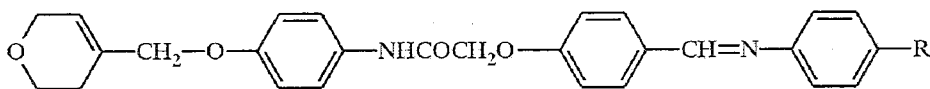


М. М. Мурза, М. Г. Сафаров

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтезированы 4-алкокси-N-{4-[(5,6-дигидро-2Н-пиран-4-ил) метилокси]-фенилкарбамоилоксибензилиден}анилины, обладающие свойствами смектических и нематических жидких кристаллов.

В продолжение работ в области синтеза азометинов, содержащих гетероциклические системы [1—3], и исследования их жидкокристаллических свойств нами получены 4-алкокси-N-{4-[(5,6-дигидро-2Н-пиран-4-ил) метилокси]фенилкарбамоилоксибензилиден}анилины I—XI (таблица).



I a—л

I a R = H, б R = OCH₃, в R = OC₂H₅, г R = OC₃H₇, д R = OC₄H₉, е R = OC₅H₁₁, ж R = OC₆H₁₃, з R = OC₇H₁₅, и R = OC₈H₁₇, к R = OC₉H₁₉, л R = OC₁₀H₂₁

В качестве исходного соединения использован 4-метилтетрагидропиран, побочный продукт при получении изопрена по диоксановому способу [4], который количественно реагирует с бромом в CCl₄, образуя 4-бром-4-бромметилтетрагидропиран (II). Последний, взаимодействуя с *n*-гидроксиацетанилидом в метилэтилкетоне, превращается в 4-[(5,6-дигидро-2Н-пиран-4-ил) метилокси]ацетанилид (III), щелочной гидролиз которого приводит к 4-[(5,6-дигидро-2Н-пиран-4-ил) метилокси]анилину (IV). При обработке хлорацетилхлоридом соединение образует 4-[(5,6-дигидро-2Н-пиран-4-ил) метилокси]хлорацетанилид (V). Из последнего и *n*-гидроксibenзальдегида в среде безводного диметилформамида получается 4-[(5,6-дигидро-2Н-пиран-4-ил) метилокси]фенилкарбамоилоксибензальдегид (VI), конденсация которого с ароматическими аминами приводит к соединениям Ia—л.

Состав и структура всех синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и спектров ПМР.

В спектрах ПМР соединений Ia—л присутствуют сигналы протонов метиленовой и метоксигруппы пиранового кольца при 2,0...2,2 и 3,5...4,4 м.д. соответственно, протона фрагмента CH=C пиранового кольца при 5,6...5,9, мультиплетные сигналы ароматических протонов в области 6,5...8,9 и сигнал протона азометиновой группы при 8,1...8,4 м. д.

Исследования жидкокристаллических свойств соединений Ia—л показали, что начиная с метоксипроизводного Ib обнаруживаются мезоморфные свойства, причем для соединений Ib—з характерны нематическая мезофаза, ширина которой увеличивается с ростом алифатической цепи в анилиновой компоненте. Для высших членов этого ряда характерна как нематическая, так и смектическая мезофазы, за счет чего интервал нематической фазы уменьшается. Максимальное значение нематическая фаза достигает у гептилоксипроизводного, а затем, с появлением смектической мезофазы, интервал нематической мезофазы начинает падать (см. таблицу). Все соединения, способные существовать в жидкокристаллическом состоянии

Характеристики синтезированных соединений*

Соединение	Брутто-формула	T_K , °C	T_C , °C	T_H , °C	T_I , °C	Выход, %
Ia	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₄	159			160	48
Iб	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₅	155		155	162	47
Iв	C ₂₉ H ₃₀ N ₂ O ₅	156		156	164	58
Iг	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₅	153		153	164	55
Iд	C ₃₁ H ₃₄ N ₂ O ₅	149		149	162	49
Iе	C ₃₂ H ₃₆ N ₂ O ₅	144		144	159	52
Iж	C ₃₃ H ₃₈ N ₂ O ₅	140		140	156	46
Iз	C ₃₄ H ₄₀ N ₂ O ₅	135	135	138	153	51
Iи	C ₃₅ H ₄₂ N ₂ O ₅	128	128	135	148	48
Iк	C ₃₆ H ₄₄ N ₂ O ₅	124	124	135	145	44
Iл	C ₃₇ H ₄₆ N ₂ O ₅	119	119	133	140	46

* Температура образования: T_H —нематической, T_C —смектической, T_I —изотропной модификации.

(Iб—л), монотропны, причем образуют мезофазу при перегреве изотропной жидкости выше температуры расплава на 10...15 °C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Tesla BS-487C (80 МГц) в CCl₄, внутренний стандарт ГМДС. Температуры фазовых переходов измерены на поляризационном микроскопе МИН-10 с терморисставкой в режиме нагревания. Индивидуальность и чистоту всех описанных соединений контролировали методом ТСХ на оксиде алюминия в системе *o*-ксилол—хлороформ, 1 : 1.

Данные элементных анализов соединений Ia—л, III—VI на C, H, N соответствуют расчетным. Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

4-Бром-4-бромметилтетрагидропиран (II) синтезирован по методике работы [5].

4-[(5,6-Дигидро-2Н-пиран-4-ил)метилокси]ацетанилид (III). Раствор 18,4 г соединения II, 12,1 г *n*-гидроксиацетанилида и 22 г карбоната калия в 80 мл метилэтилкетона кипятят на водяной бане 24 ч, далее охлаждают, отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из ацетона.

4-[(5,6-Дигидро-2Н-пиран-4-ил)метилокси]анилин (IV). Кипятят 8 ч 10,9 г соединения III и 6,8 г KOH в 70 мл этанола на водяной бане. Образовавшийся после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из толуола.

4-[(5,6-Дигидро-2Н-пиран-4-ил)метокси]хлорацетанилид (V). К смеси 5 г соединения IV в 60 мл диэтилового эфира добавляют по каплям 5,5 г хлорацетилхлорида. Осадок промывают водой, эфиром, кристаллизуют из этанола.

4-[(5,6-Дигидро-2Н-пиран-4-ил)метилокси]фенилкарбамоилметилоксибензальдегид (VI). Кипятят 5,63 г соединения V и 2,9 г натриевой соли *n*-гидроксибензальдегида в 40 мл сухого диметилформамида 8 ч. Реакционную смесь фильтруют горячей, образовавшийся при охлаждении фильтра осадок промывают водой и кристаллизуют из этанола.

N-{4-[(5,6-Дигидро-2Н-пиран-4-ил)метилокси]фенилкарбамоилоксибензилиден}анилин (I). Кипятят 1,9 г соединения VI, 0,9 г анилина, каплю пиперидина в 30 мл безводного тетрагидрофурана 4 ч. Образовавшийся при охлаждении осадок отфильтровывают, промывают эфиром и кристаллизуют из этанола. Аналогично получают соединения Iб—л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурза М. М., Сафаров М. Г., Назмуханова Р. М. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20. — С. 132.
2. Мурза М. М., Сафаров М. Г., Мифтахова Г. Н. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 1550.
3. Мурза М. М., Сафаров М. Г. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 193.
4. Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. — Л.: Химия, 1973. — С. 296.
5. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. И. // ХГС. — 1981. — № 8. — С. 1025.