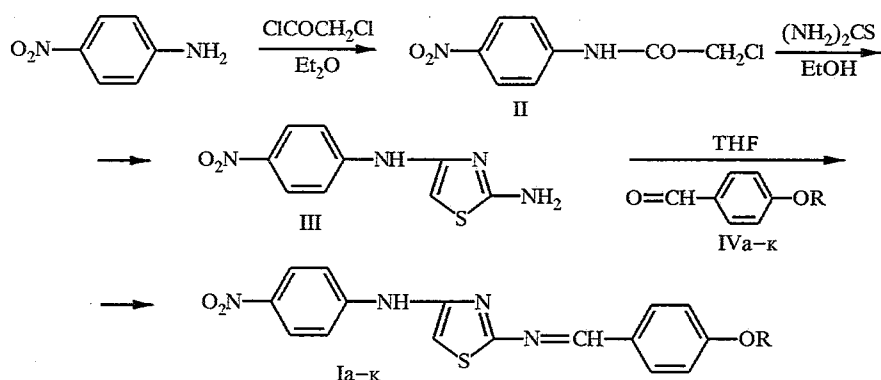


А. С. Голованов, М. М. Мурза, М. Г. Сафаров

НОВЫЕ МЕЗОМОРФНЫЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА

Синтезированы 2-(4-алкоксибензилиденамино)-4-[(4-нитрофенил)амино]тиазолы, обладающие энантиотропным мезоморфизмом нематического типа в области 41...184 °С.

В продолжение работ по синтезу и исследованию влияния структуры молекул на тип, стабильность и температурный интервал мезофазы азометинов, содержащих тиазольное кольцо [1, 2], нами синтезированы 2-(4-алкоксибензилиденамино)-4-[(4-нитрофенил)амино]тиазолы (Ia—к) по следующей схеме:



I, IV a 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

Соединения Ia—к получены исходя из 4-нитроанилина, хлорацетилирование которого в диэтиловом эфире с последующим взаимодействием образующегося N-хлорацето-4-нитроанилина (II) с тиомочевинной в абсолютном спирте приводит к N-(2-аминотиазол-4-ил)-4-нитроанилину (III). Последний конденсировали с 4-алкоксибензальдегидами (IVa—к) в сухом тетрагидрофуране и в присутствии каталитического количества пиперидина.

Состав и структура синтезированных азометинов подтверждены данными спектров ПМР и элементного анализа. Так, в спектрах ПМР соединений Ia—к присутствуют сигналы протонов в области 0,6...1,0 (CH₃); 1,0...2,6 (CCH₂); 3,7...4,2 (OCH₂); 6,3...8,4 м. д. (Ar). Синглетные сигналы протона тиазольного кольца и азометиновой группы проявляются при 7,1...7,3 и 9,8...9,9 м. д. соответственно.

Для соединений Ia—к характерен мезоморфизм нематического типа в области 41...184 °С. С ростом длины алифатической цепочки в бензилиденовой компоненте температура просветления плавно увеличивается, достигая максимального значения при n = 6, а затем изменяется скачкообразно. Для соединений Ia—з характерно существование мезофазы в широком интервале температур, максимальное значение которого составляет 95 °С (для соединений Ia и Ie). Все указанные соединения обладают энантиотропным мезоморфизмом, причем жидкокристаллическое состояние сохраняется и при переохлаждении кристаллической модификации.

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 ₁₄ N ₄ O ₃ S	<u>57,46</u>	<u>3,80</u>	<u>15,65</u>	41	136	87
		57,62	3,98	15,81			
Iб	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	<u>58,46</u>	<u>4,24</u>	<u>15,06</u>	60	138	86
		58,68	4,38	15,21			
Iв	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₃ S	<u>59,44</u>	<u>4,52</u>	<u>14,32</u>	62	142	56
		59,67	4,74	14,65			
Iг	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₃ S	<u>60,42</u>	<u>4,96</u>	<u>14,02</u>	105	148	54
		60,59	5,08	14,13			
Iд	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	<u>61,32</u>	<u>5,28</u>	<u>13,45</u>	115	180	60
		61,44	5,40	13,65			
Iе	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₃ S	<u>62,06</u>	<u>5,54</u>	<u>13,08</u>	89	184	78
		62,24	5,70	13,20			
Iж	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₃ S	<u>62,80</u>	<u>5,76</u>	<u>12,66</u>	73	158	65
		62,99	5,98	12,78			
Iз	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₃ S	<u>63,46</u>	<u>6,40</u>	<u>11,88</u>	62	130	69
		63,69	6,24	12,38			
Iи	C ₂₅ H ₃₀ N ₄ O ₃ S	<u>64,08</u>	<u>6,32</u>	<u>11,96</u>	110	145	66
		64,35	6,48	12,01			
Iк	C ₂₆ H ₃₂ N ₄ O ₃ S	<u>64,82</u>	<u>6,58</u>	<u>11,54</u>	94	136	67
		64,97	6,71	11,66			

* T_н — температура существования нематической модификации;
T_и — температура перехода в изотропную жидкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на приборе Tesla BS-487B (80 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС. Температуры фазовых переходов измерены на поляризационном микроскопе МИН-10 с термоприставкой в режиме нагревания. Индивидуальность и чистоту всех описанных соединений контролировали методом ТСХ на оксиде алюминия в системе хлороформ—толуол (1 : 1).

Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

N-Хлорацето-4-нитроанилин (II). К раствору 13,8 г (0,1 моль) 4-нитроанилина в 100 мл диэтилового эфира добавляют по каплям 12,4 г (0,11 моль) хлорацетилхлорида при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь выдерживают 3 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок продукта II отфильтровывают, последовательно промывают водой и эфиром. Выход 20,4 г (95%). T_{пл} 156...157 °С.

N-(2-Аминотиазол-4-ил)-4-нитроанилин (III). Смесь 14,2 г (0,06 моль) соединения II и 4,6 г (0,06 моль) тиомочевины в 100 мл абсолютного этанола кипятят 8 ч, далее растворитель отгоняют, а остаток нейтрализуют 20% водным раствором соды. Выпавший осадок продукта III отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 12,6 г (81%). T_{пл} 140...141 °С. Найдено, %: С 45,64; Н 3,28; N 23,48. C₉H₈N₄O₂S. Вычислено, %: С 45,76; Н 3,41; N 23,71.

2-(4-Алкоксибензилиденамино)-4-[(4-нитрофенил)амино]тиазолы (Ia—к). Смесь 1 г (0,0042 моль) соединения III и 0,0042 моль альдегида IVa—к в 30 мл сухого тетрагидрофурана кипятят 4 ч в присутствии каталитического количества пиперидина. Выпавший при охлаждении осадок продукта Ia—к отфильтровывают и кристаллизуют из этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурза М. М., Голованов А. С., Сафаров М. Г. // ЖОрХ. — 1995. — Т. 31. — С. 1701.
2. Мурза М. М., Голованов А. С., Сафаров М. Г. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 546.