

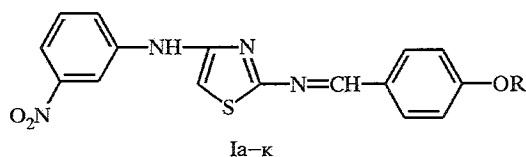
М. М. Мурза, З. Х. Куватов, М. Г. Сафаров

ГЕОМЕТРИЯ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА,
СОДЕРЖАЩИХ ТИАЗОЛЬНОЕ КОЛЬЦО

Синтезированы новые жидкокристаллические азометины — 2-(4-алкоксибензилиденамино)-4-(3-нитрофениламино)тиазолы, проявляющие мезоморфизм нематического типа в области 42...137 °С. Их строение исследовано методом МО ЛКАО в приближении МПДП. Проведена корреляция между геометрическими параметрами и свойствами жидких кристаллов.

Интенсивное развитие исследований в области жидких кристаллов связано с их уникальными оптическими свойствами, благодаря которым они нашли широкое применение в высокоэкономичных устройствах обработки и отображения информации [1]. Ориентирующие свойства жидких кристаллов используются в спектроскопии ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса, при ориентировании молекул плеохроичных красителей, а также для получения ферромагнитных суспензий в жидких кристаллах. Кроме того, их уникальные свойства используются для ориентации и структурирования полимеров [2, 3].

Данная работа посвящена синтезу 2-(4-алкоксибензилиденамино)-4-(3-нитрофениламино)тиазолов.



I 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

Для получения соединений Ia—к исходный *m*-нитроанилин хлорацетилювали в среде диэтилового эфира. Полученный *N*-хлорацетил-*m*-нитроанилин (II) обрабатывали тиомочевинной в абсолютном этаноле. Конденсацией образовавшегося *N*-(2-аминотиазол-4-ил)-3-нитроанилина (III) с *n*-алкоксибензальдегидами в среде сухого тетрагидрофурана в присутствии каталитических количеств пиперидина синтезировали продукты Ia—к.

Состав и структура всех полученных соединений подтверждены данными элементного анализа (см. табл. 1) и спектров ПМР. Последние для оснований Шиффа Ia—к однотипны, в них присутствуют сигналы в области 0,5...0,9 (т, CH₃), 1,2...1,9 (м, CH₂), 3,5...4,2 (д, CH₂O), 4,3...4,5 (с, NH), 6,5...8,4 (м, C₆H₄), 7,2...7,3 (с, N_{тиазол}) и 9,8...9,9 м. д. (с, N≡CH).

Соединения Ia—к проявляют мезоморфизм нематического типа в различных температурных интервалах (42...137 °С). Из табл. 1 видно, что с ростом алифатической цепи в бензилиденовой компоненте температура просветления (*T*_{N-1}) изменяется скачкообразно, причем пропилоксипроизводное Ib и гексилоксипроизводное Ie имеют по сравнению с остальными наиболее широкий температурный интервал мезофазы.

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T_{C-N}^* , °C	T_{N-I}^* , °C	Выход, %
		C	H	N			
Ia	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	<u>57,56</u>	<u>3,82</u>	<u>15,64</u>	120	137	53
		57,62	3,98	15,81			
Iб	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	<u>58,50</u>	<u>4,28</u>	<u>15,02</u>	50	119	71
		58,68	4,38	15,21			
Iв	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₃ S	<u>59,52</u>	<u>4,56</u>	<u>14,48</u>	42	118	75
		59,67	4,74	14,65			
Iг	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₃ S	<u>60,42</u>	<u>5,18</u>	<u>14,02</u>	86	116	72
		60,79	5,08	14,13			
Iд	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	<u>61,20</u>	<u>4,98</u>	<u>13,48</u>	55	127	63
		61,44	5,40	13,65			
Iе	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₃ S	<u>62,06</u>	<u>5,58</u>	<u>13,02</u>	47	123	68
		62,24	5,70	13,20			
Iж	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₃ S	<u>62,82</u>	<u>5,74</u>	<u>12,56</u>	59	110	62
		62,99	5,98	12,78			
Iз	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₃ S	<u>63,52</u>	<u>6,08</u>	<u>12,14</u>	84	122	73
		63,69	6,24	12,38			
Iи	C ₂₅ H ₃₀ N ₄ O ₃ S	<u>64,12</u>	<u>6,36</u>	<u>11,86</u>	56	119	69
		64,35	6,48	12,01			
Iк	C ₂₆ H ₃₂ N ₄ O ₃ S	<u>64,84</u>	<u>6,54</u>	<u>11,48</u>	90	129	65
		64,97	6,71	11,66			
III	C ₉ H ₈ N ₄ O ₂ S	<u>45,64</u>	<u>3,28</u>	<u>23,48</u>	140	141	81
		45,76	3,41	23,71			

* T_{C-N} — температура перехода кристаллической фазы в нематическую жидкокристаллическую, T_{N-I} — температура перехода нематической жидкокристаллической в изотропную фазу.

Для всех соединений Ia—к характерен энантиотропный мезоморфизм. Как известно [3], пространственное строение молекулы оказывает очень большое влияние на характеристики мезофазы. Связь $-N=CH-$ не является абсолютно жесткой, а физико-химические данные подтверждают некопланарную конфигурацию соединений, содержащих такую связь. Неплоским строением азометинов и объясняется ярко выраженная склонность к существованию в жидкокристаллическом состоянии [4].

С целью более подробного изучения полученных соединений нами проведен ряд расчетов полуэмпирическим методом МО ЛКАО в приближении МПДП [5] с полной оптимизацией геометрии. Основные геометрические параметры, порядки связей, заряды на атомах приведены в табл. 2—4. Для полученных соединений, проявляющих мезоморфизм в широком температурном интервале, интересна геометрия тиазольного кольца, связанного с бензольной азометиновой группой. Так, в соединении Ia (см. табл. 2) связи C(4)—C(2), C(2)—N(2) и N(2)—C(3) несколько удлинены (1,386, 1,404 и 1,336 Å соответственно), а связи C(3)—S и S—C(4), наоборот, укорочены (1,689 и 1,674 Å соответственно), в то время как в незамещенном тиазоле указанные длины связей составляют 1,355, 1,376, 1,327, 1,701 и 1,719 Å соответственно [6]. Аналогичные изменения наблюдаются и в валентных углах (см. табл. 3). В целом тиазольное кольцо практически плоское, что следует из значений диэдральных углов (табл. 3).

Плоскость фенильного кольца бензилиденовой компоненты образует с плоскостью тиазольного кольца угол асопланарности θ_c . Если для стабильной молекулярной конформации азометинов, содержащих только фенильные

Рассчитанные длины связей (Å) и порядки связей в соединениях Ia—к

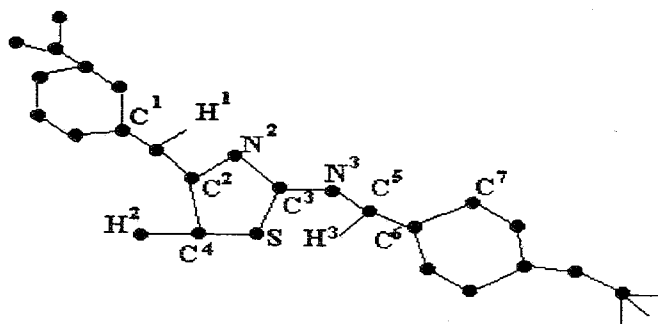
Связь	Соединение									
	Ia	Iб	Iв	Iг	Id	Ie	Iж	Iз	Iи	Iк
Длины связей										
C ⁽¹⁾ -N ⁽¹⁾	1,441	1,441	1,443	1,443	1,443	1,431	1,441	1,441	1,441	1,441
N ⁽¹⁾ -C ⁽²⁾	1,417	1,418	1,423	1,423	1,423	1,420	1,418	1,418	1,419	1,419
C ⁽²⁾ -N ⁽²⁾	1,404	1,403	1,404	1,404	1,404	1,401	1,404	1,404	1,404	1,404
N ⁽²⁾ -C ⁽³⁾	1,336	1,336	1,336	1,336	1,336	1,351	1,336	1,336	1,336	1,336
C ⁽³⁾ -S	1,689	1,690	1,690	1,691	1,690	1,734	1,681	1,690	1,690	1,689
S-C ⁽⁴⁾	1,674	1,674	1,674	1,674	1,674	1,653	1,674	1,674	1,674	1,674
C ⁽⁴⁾ -C ⁽²⁾	1,386	1,386	1,385	1,385	1,385	1,404	1,386	1,386	1,386	1,386
C ⁽³⁾ -N ⁽³⁾	1,393	1,393	1,393	1,393	1,393	1,398	1,392	1,392	1,392	1,394
N ⁽³⁾ -C ⁽⁵⁾	1,303	1,307	1,306	1,306	1,306	1,298	1,304	1,304	1,304	1,302
C ⁽⁵⁾ -C ⁽⁶⁾	1,477	1,422	1,423	1,423	1,423	1,465	1,476	1,476	1,477	1,480
Порядки связей										
C ⁽¹⁾ -N ⁽¹⁾	0,972	1,972	0,975	0,975	0,975	0,985	0,973	1,973	0,973	0,973
N ⁽¹⁾ -C ⁽²⁾	1,018	1,018	1,003	1,001	1,001	1,020	1,016	1,015	1,014	1,013
C ⁽²⁾ -N ⁽²⁾	1,165	1,167	1,163	1,163	1,163	1,239	1,166	1,166	1,166	1,166
N ⁽²⁾ -C ⁽³⁾	1,578	1,575	1,581	1,581	1,581	1,511	1,575	1,575	1,575	1,579
C ⁽³⁾ -S	1,097	1,098	1,094	1,093	1,094	1,135	1,098	1,098	1,098	1,099
S-C ⁽⁴⁾	1,099	1,102	1,107	1,107	1,108	1,190	1,101	1,101	1,101	1,104
C ⁽⁴⁾ -C ⁽²⁾	1,602	1,601	1,616	1,618	1,618	1,498	1,601	1,602	1,603	1,604
C ⁽³⁾ -N ⁽³⁾	1,064	1,067	1,064	1,065	1,065	1,064	1,066	1,066	1,066	1,061
N ⁽³⁾ -C ⁽⁵⁾	1,785	1,776	1,783	1,776	1,779	1,796	1,777	1,778	1,778	1,799
C ⁽⁵⁾ -C ⁽⁶⁾	1,006	1,024	1,021	1,026	1,024	1,019	1,010	1,009	1,009	0,994

Рассчитанные валентные и диэдральные углы (град.) в соединениях Ia—к

Угол	Соединение									
	Ia	Iб	Iв	Iг	Ид	Ie	Иж	Iз	Ии	Ik
Валентные углы										
C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -H ₍₁₎	109,6	109,6	109,5	109,5	109,5	110,5	109,8	109,7	109,7	109,6
N ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₂₎	117,7	117,9	118,6	118,7	118,7	121,8	117,8	117,9	117,9	118,0
C ₍₂₎ -N ₍₂₎ -C ₍₃₎	108,9	108,9	108,9	108,9	108,9	109,2	108,9	108,9	108,9	108,9
N ₍₂₎ -C ₍₃₎ -S	115,2	115,2	115,2	115,2	115,2	114,1	115,2	115,2	115,2	115,2
C ₍₃₎ -S-C ₍₄₎	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3	—	—	—	—	—
C ₍₂₎ -C ₍₄₎ -H ₍₂₎	128,5	128,5	128,5	128,5	128,5	124,4	128,6	128,5	128,6	128,5
N ₍₂₎ -C ₍₃₎ -N ₍₃₎	126,1	126,5	126,2	126,2	126,3	129,2	126,6	126,6	126,7	126,4
C ₍₃₎ -N ₍₃₎ -C ₍₅₎	123,5	123,6	123,6	123,6	123,6	122,6	123,8	123,8	123,8	123,6
N ₍₃₎ -C ₍₅₎ -H ₍₃₎	124,3	123,2	123,2	123,1	123,2	123,6	124,3	124,3	124,3	124,9
N ₍₃₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	120,4	121,0	120,9	121,1	121,0	122,7	120,4	120,4	120,4	119,9
Диэдральные углы										
C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₂₎	-129,3	-127,6	111,5	108,8	109,0	-129,9	-128,1	-126,9	-126,3	-123,1
N ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₂₎ -C ₍₃₎	-174,3	-174,2	175,4	175,6	175,6	-174,7	-174,3	-174,4	-174,4	-174,5
C ₍₂₎ -N ₍₂₎ -C ₍₃₎ -S	-0,6	-0,7	0,6	0,6	0,6	-0,9	-0,7	-0,7	-0,6	-0,7
N ₍₂₎ -C ₍₃₎ -S-C ₍₄₎	0,7	0,7	-0,7	-0,7	-0,7	—	—	—	—	—
N ₍₂₎ -C ₍₂₎ -C ₍₄₎ -H ₍₂₎	-179,3	-179,5	179,1	179,1	179,1	—	—	—	—	—
C ₍₂₎ -N ₍₂₎ -C ₍₃₎ -N ₍₃₎	-177,1	-178,7	176,6	176,6	176,7	179,8	-179,4	-179,3	-179,2	-178,4
C ₍₃₎ -N ₍₃₎ -C ₍₅₎ -H ₍₃₎	-1,6	-1,1	1,2	1,2	1,1	0	-0,5	-0,8	-0,5	-1,0
C ₍₃₎ -N ₍₃₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	179,1	179,7	-178,8	-178,9	-178,9	-179,8	179,7	179,6	179,7	179,8
N ₍₃₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	163,7	151,4	147,8	152,7	150,2	178,2	173,6	172,0	171,2	147,8

Рассчитанные заряды (а. е.) на атомах в соединениях Ia—к

Атом	Соединение									
	Ia	Iб	Iв	Iг	Iд	Ie	Iж	Iз	Iи	Iк
C ₍₁₎	0,021	0,020	0,021	0,021	0,021	0,011	0,024	0,024	0,024	0,023
N ₍₁₎	-0,214	-0,214	-0,207	-0,206	-0,206	0,193	-0,214	-0,213	-0,213	-0,212
C ₍₂₎	0,093	0,091	0,077	0,075	0,075	0,014	0,093	0,092	-0,092	0,088
N ₍₂₎	-0,268	-0,267	-0,268	-0,269	-0,269	-0,175	-0,270	-0,270	-0,269	-0,266
C ₍₃₎	-0,034	-0,037	-0,039	-0,038	-0,038	-0,206	-0,033	-0,033	-0,033	-0,040
S	0,385	0,388	0,384	0,383	0,383	0,597	0,386	0,386	0,386	0,390
C ₍₄₎	-0,337	-0,333	-0,310	-0,307	-0,307	-0,512	-0,336	-0,334	-0,333	-0,328
N ₍₃₎	-0,263	-0,259	-0,258	-0,261	-0,260	-0,162	-0,267	-0,267	-0,267	-0,254
C ₍₅₎	0,206	0,200	0,203	0,205	0,204	0,041	0,207	0,206	0,206	0,198
C ₍₆₎	-0,152	-0,133	-0,147	-0,153	-0,152	-0,125	-0,150	-0,149	-0,148	0,124
C ₍₇₎	0,013	0,003	0,012	0,017	0,016	0,068	0,012	0,011	0,011	-0,006



Структура соединения Ia, полученная путем полной оптимизации геометрии в рамках метода МПДП

кольца, величина θ_c лежит в пределах $40...60^\circ$ [7], то в рассматриваемых соединениях на их конформацию большое влияние оказывает тиазольное кольцо — величина θ_c составляет $16...32^\circ$, а в ряде случаев (соединения Ie—з) имеет и совсем небольшое значение ($1...9^\circ$). Как видно из табл. 5, минимальное значение θ_c равное $1,8^\circ$ соответствует соединению Ie, для которого характерен самый широкий интервал жидкокристаллического состояния. По-видимому, в данном случае минимальный угол между тиазольным и фенильным циклами соответствует более компактной упаковке молекул, хотя отсутствует корреляция геометрических параметров. Для соединений Ia—д большинство данных коррелирует хорошо. Так, с увеличением θ_c происходит снижение температуры существования нематической мезофазы и расширение интервала мезофазы (табл. 1, 5).

Таблица 5

Значения энергии образования, суммарных дипольных моментов и углов акомпанарности для соединений Ia—к

Соединение	$E_{обр}$, ккал/моль	$\mu_{сумм}$	θ_c , град.
Ia	81,49	4,05	16,3
Iб	79,41	4,89	28,6
Iв	73,86	7,24	32,2
Iг	69,13	7,52	27,3
Id	65,09	7,46	29,8
Ie	63,01	4,93	1,8
Iж	54,89	5,00	6,4
Iз	50,86	4,99	8,0
Iи	46,23	4,99	8,8
Iк	41,18	5,03	32,2

Аномально высокое значение суммарных дипольных моментов также является следствием акомпанарности азометинов, на степень которой влияют, как известно [7], мезомерные эффекты, возникающие в результате сопряжения неподеленной пары электронов атома азота азометиновой группы с фенильным ядром бензилиденовой компоненты. Экстремальными значениями дипольных моментов (табл. 5) у соединений Iв,г можно объяснить и максимальные значения ширины температурного интервала мезофазы этих соединений. Для данных соединений наблюдается укорочение связей $N(1)-C(2)$ и $C(3)-N(3)$, а соответствующее возрастание порядков этих связей (табл. 2) связано с незначительным переносом электронной

плотности от тиазольного кольца к анилиновой (в большей степени) и бензилиденовой компонентам. При этом отрицательный заряд на атоме N(2) уменьшается, а заряды на атомах N(1) и N(3) увеличиваются. По-видимому, это оказывает огромное влияние на поляризуемость молекулы, а также их способность существовать в жидкокристаллическом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WP-200 (200,13 МГц) в СНCl₃, 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 окиси алюминия в системе толуол—хлороформ.

Расчет МО ЛКАО в одноконфигурационном приближении МПДП проводили на компьютере COMPAQ-386/25 по стандартной программе AMPAS.

N-Хлорацетил-*m*-нитроанилин II синтезирован по методике работы [8].

N-(2-Аминотиазол-4-ил)-3-нитроанилин (III). Раствор 14,2 г (0,06 моль) соединения II и 4,6 г (0,06 моль) тиомочевины в 100 мл абсолютного этилового спирта кипятят 8 ч. Далее растворитель отгоняют, остаток нейтрализуют 20% водным раствором соды. Выпавший осадок продукта III отфильтровывают и кристаллизуют из воды.

2-(4-Алкоксибензилиденамино)-4-(3-нитрофениламино)тиазолы (Ia—к). Смесь 1 г (0,042 моль) соединения III и 0,0042 моль соответствующего *n*-алкоксибензальдегида в 30 мл сухого тетрагидрофурана кипятят 4 ч в присутствии каталитического количества пиперидина. Далее растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковшев Е. И., Блинов Л. М., Титов В. В. // Успехи химии. — 1977. — Т. 46. — С. 790.
2. Кац Е. И., Лебедев В. В. // Динамика жидких кристаллов. — М.: Наука, 1988. — С. 5.
3. Болотин Б. М. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 375.
4. Измаильский В. А., Смирнов Е. А. // ЖОХ. — 1956. — Т. 26. — С. 3042.
5. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 4899.
6. Mefzger J. // J. Chem. — 1969. — Vol. 3. — P. 99.
7. Азотеины: Строение, свойства, применение. — Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1967. — С. 78.
8. Мурза М. М., Голованов А. С., Сафаров М. Г. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 546.

Башкирский государственный университет,
Уфа 450074, Россия
e-mail: kuvatovzk@ic.bashedu.ru

Поступило в редакцию 20.05.98