

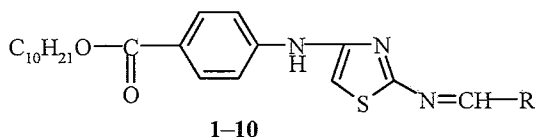
М. М. Мурза, Т. Р. Просочкина^а, М. Г. Сафаров,
Е. А. Кантор^а

СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА

Синтезированы новые жидкокристаллические производные тиазола, проявляющие мезоморфизм смектического типа в области 5–85 °С. С помощью квантово-химических расчетов получены данные о пространственном строении синтезированных соединений. Изучено влияние геометрической анизотропии молекул замещенных тиазолов на мезоморфные свойства.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, основания Шиффа, тиазолы, квантово-химические расчеты, мезоморфизм.

Ранее нами были получены производные тиазола, обладающие жидкокристаллическими (ЖК) свойствами [1, 2]. В продолжение исследования влияния структуры замещенных тиазолов на мезоморфные свойства нами синтезированы следующие соединения:



- 1 R = *p*-CH₃OC₆H₄; 2 R = *p*-NO₂C₆H₄; 3 R = *p*-(CH₃)₂NC₆H₄; 4 R = *p*-HOC₆H₄;
5 R = *p*-BrC₆H₄; 6 R = *o*-HOC₆H₄; 7 R = *o*-Br, *o'*-HOC₆H₃; 8 R = *m*-NO₂C₆H₄;
9 R = *o*-CH₃OC₆H₄; 10 R = *o,p*-(CH₃O)₂C₆H₃

Соединения 1–10 получены этерификацией 4-аминобензойной кислоты дециловым спиртом в присутствии H₂SO₄. (4-Децилоксикарбонил)анилин (11) хлорацетиловали в диэтиловом эфире с последующей обработкой образовавшегося N-хлорацетил(4-децилоксикарбонил)анилина (12) тиомочевинной в абс. этаноле. Синтезированный 2-амино-4-[(4-децилоксикарбонил)анилино]тиазол (13) конденсировали с ароматическими альдегидами в абс. ТГФ в присутствии следов пиперидина.

Состав и структура полученных соединений подтверждены данными элементного анализа (табл. 1) и спектров ЯМР ¹H.

В спектрах ЯМР ¹H соединений 1–10 присутствуют сигналы протонов: 0.8–1.6 (т, CH₃), 1.9–3.2 (м, CH₂), 2.6–4.3 (м, CH₂O), 4.9–6.0 (с, NH), 6.4–7.8 (м, C₆H₄), 8.2–8.6 м. д. (с, N=CH).

Соединения 1–10 проявляют монотропный мезоморфизм смектического типа в области 5–85 °С. Наиболее широкий температурный интервал мезофазы наблюдается у соединений, содержащих группы *m'*-NO₂ и *p*-(CH₃)₂N.

Таблица 1

Выходы и характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено. % Вычислено, %			T_c^* , °C	T_{K1}^{*2} , °C	ΔT^* , °C	Выход, %
		C	H	N				
1	C ₂₈ H ₃₅ N ₃ O ₃ S	<u>67.93</u>	<u>7.04</u>	<u>8.36</u>	8	34	26	41
		68.15	7.10	8.52				
2	C ₂₇ H ₃₂ N ₄ O ₄ S	<u>65.56</u>	<u>6.29</u>	<u>10.79</u>	5	36	31	54
		65.85	6.50	11.38				
3	C ₂₉ H ₃₈ N ₄ O ₂ S	<u>67.04</u>	<u>7.58</u>	<u>11.06</u>	10	54	44	44
		66.67	7.28	10.73				
4	C ₂₇ H ₃₃ N ₃ O ₃ S	<u>67.42</u>	<u>6.75</u>	<u>8.52</u>	75	83	8	43
		67.64	6.89	8.77				
5	C ₂₇ H ₃₂ BrN ₃ O ₂ S	<u>59.64</u>	<u>5.72</u>	<u>7.56</u>	9	31	22	41
		59.67	6.08	7.73				
6	C ₂₇ H ₃₃ N ₃ O ₃ S	<u>67.46</u>	<u>6.82</u>	<u>8.54</u>	6	35	29	45
		67.64	6.89	8.77				
7	C ₂₇ H ₃₂ BrN ₃ O ₃ S	<u>57.66</u>	<u>5.62</u>	<u>7.44</u>	74	85	11	46
		58.06	5.73	7.53				
8	C ₂₇ H ₃₂ N ₄ O ₄ S	<u>63.48</u>	<u>5.96</u>	<u>10.84</u>	8	47	39	36
		63.78	6.30	11.02				
9	C ₂₈ H ₃₅ N ₃ O ₃ S	<u>68.02</u>	<u>6.94</u>	<u>8.40</u>	7	26	19	50
		68.15	7.10	8.52				
10	C ₂₉ H ₃₇ N ₃ O ₄ S	<u>66.42</u>	<u>6.84</u>	<u>7.95</u>	61	72	11	52
		66.54	7.07	8.03				
11	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	<u>73.24</u>	<u>9.84</u>	<u>5.21</u>	-	42	-	60
		73.60	9.75	5.05				
12	C ₁₉ H ₂₈ ClNO ₃	<u>64.34</u>	<u>7.75</u>	<u>3.82</u>	-	59	-	78
		64.50	7.92	3.96				
13	C ₂₀ H ₂₉ N ₃ O ₂ S	<u>63.84</u>	<u>7.58</u>	<u>10.88</u>	-	38	-	60
		64.00	7.73	11.20				

* Температура образования смектической фазы.

*² Температура перехода в изотропную жидкость.

Для изучения влияния заместителей на пространственное строение молекул и выявления закономерностей, связывающих структуру молекул со свойствами, обеспечивающими веществу способность образовывать жидкокристаллическую мезофазу, с помощью полуэмпирического метода АМ1 нами выполнен квантово-химический анализ замещенных триазолов 1–10. При расчете молекул соединений 6–10 учитывалась возможность существования двух поворотных изомеров со следующим расположением заместителей: **6a** R¹ = OH; **6b** R⁵ = OH; **7a** R¹ = OH, R⁵ = Br; **7b** R¹ = Br, R⁵ = OH; **8a** R² = NO₂; **8b** R⁴ = NO₂; **9a** R¹ = OCH₃; **9b** R⁵ = OCH₃; **10a** R¹ = R³ = OCH₃; **10b** R³ = R⁵ = OCH₃ (рис. 1).

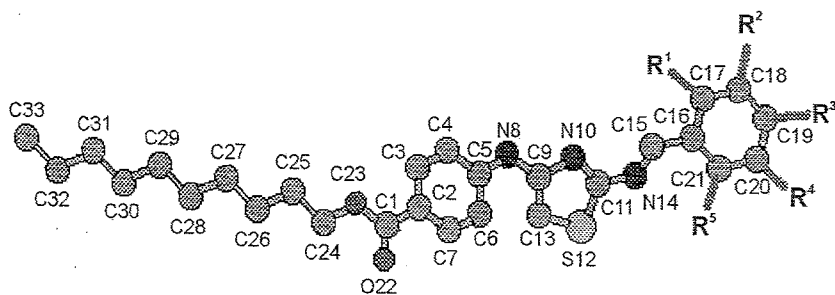


Рис. 1. Обозначения атомов и заместителей в молекулах исследуемых триазолов

Исходя из результатов квантово-химического расчета величин теплот образования (табл. 2) изомеры можно расположить следующим образом в порядке увеличения термодинамической устойчивости относительно разложения на простые вещества:

- 6b (-61.8 ккал/моль) < 6a (-63.6 ккал/моль),
 7b (-54.6 ккал/моль) < 7a (-55.2 ккал/моль),
 8b (-16.0 ккал/моль) ~ 8a (-16.2 ккал/моль),
 9b (-55.4 ккал/моль) < 9a (-56.5 ккал/моль),
 10b (-93.9 ккал/моль) < 10a (-96.9 ккал/моль).

Таким образом, среди *o*-изомеров конформеры **6a** и **9a** несколько устойчивее, чем **6b** и **9b**. То же справедливо и для 1,6-дизамещенного соединения **7** и 2,4-дизамещенного соединения **10**. В случае *m*-изомера **8** конформеры практически не отличаются по термодинамической устойчивости. Поскольку для изомеров **a** и **b** соединений **6–10** разница в термодинамической устойчивости не превышает 3 ккал/моль, то, с учетом точности расчета, нельзя сделать вывод о том, что один из изомеров является преобладающим в значительной степени при реакции образования основания Шиффа.

При анализе геометрического строения замещенных триазолов (табл. 2 и 3) можно заметить, что в молекулах с различными заместителями длины связей и величины валентных углов изменяются незначительно. Тем не менее, можно отметить некоторые закономерности. Изменение длин связей в присутствии различных заместителей наблюдается только в бензилиденовой компоненте; длины связей $C_{(18)}-C_{(19)}$ и $C_{(19)}-C_{(20)}$ увеличиваются с увеличением электронодонорных свойств заместителя в *n*-положении. Для конформера **a** наличие в бензилиденовой компоненте *o*-заместителя увеличивает длины связей $C_{(16)}-C_{(17)}$ и $C_{(17)}-C_{(18)}$, в то время как в конформере **b** они не изменяются. Длина связи $N_{(14)}-C_{(15)}$, напротив, уменьшается в конформере **b** и не изменяется в конформере **a**. При наличии *m*-заместителя в конформере **b** уменьшаются длины связей $C_{(18)}-C_{(19)}$ и $N_{(14)}-C_{(15)}$ и увеличивается длина связи $C_{(20)}-C_{(21)}$, а в конформере **a** удлиняется связь $C_{(17)}-C_{(18)}$ и укорачивается связь $C_{(19)}-C_{(20)}$. Среди рассчитанных молекул только для соединений **9a** и **10a** с группой CH_3O в положении 2 уменьшается величина угла $N_{(10)}-C_{(11)}-S_{(12)}$. По сравнению с *n*-замещенными величина угла $C_{(15)}-C_{(16)}-C_{(17)}$ в формах **a** *o*-изомеров больше, а в формах **b** — меньше, тогда как для *m*-изомеров наблюдается обратная картина.

Расчетные параметры, изменяющие значение при введении в молекулу заместителей R

Связь, d , Å	Соединение														
	1	2	3	4	5	6		7		8		9		10	
						a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$N_{(14)}-C_{(15)}$	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.29	1.29	1.30	1.30	1.29	1.30	1.29	1.30	1.29
$C_{(15)}-C_{(16)}$	1.47	1.47	1.46	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.46	1.47	1.47	1.46
$C_{(16)}-C_{(17)}$	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.41	1.40	1.41	1.40	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40
$C_{(17)}-C_{(18)}$	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.41	1.39	1.41	1.40	1.40	1.39	1.40	1.39	1.40	1.39
$C_{(18)}-C_{(19)}$	1.41	1.40	1.42	1.40	1.40	1.39	1.40	1.39	1.39	1.41	1.39	1.40	1.40	1.40	1.40
$C_{(19)}-C_{(20)}$	1.41	1.40	1.42	1.41	1.40	1.40	1.39	1.40	1.39	1.39	1.40	1.40	1.39	1.41	1.39
$C_{(20)}-C_{(21)}$	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.41	1.40	1.40	1.39	1.40	1.40	1.41	1.40	1.41
$C_{(21)}-C_{(16)}$	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.41	1.40	1.41	1.40	1.40	1.41	1.41	1.41	1.41
Валентные углы, ω , град.															
$C_{(1)}-C_{(2)}-C_{(3)}$	121.7	121.8	121.8	121.7	121.7	121.7	121.7	121.5	121.6	121.9	121.7	121.7	121.6	121.8	121.8
$C_{(2)}-C_{(3)}-C_{(4)}$	120.6	120.5	120.6	120.5	120.5	120.5	120.5	120.5	120.5	120.5	120.6	120.5	120.5	120.5	120.5
$C_{(3)}-C_{(4)}-C_{(5)}$	120.5	120.5	120.5	120.5	120.6	120.5	120.6	120.4	120.5	120.5	120.5	120.5	120.5	120.5	120.5
$C_{(4)}-C_{(5)}-C_{(6)}$	118.4	118.4	118.3	118.3	118.3	118.4	118.3	118.5	118.4	118.4	118.4	118.4	118.3	118.4	118.4
$C_{(7)}-C_{(2)}-C_{(3)}$	119.5	119.5	119.4	119.5	119.5	119.5	119.4	119.5	119.4	119.5	119.4	119.5	119.4	119.5	119.5
$C_{(4)}-C_{(5)}-N_{(8)}$	118.0	118.0	118.1	118.0	118.0	118.0	118.0	117.8	118.0	118.0	118.0	118.0	117.9	118.2	118.1
$N_{(8)}-C_{(9)}-N_{(10)}$	121.0	121.1	121.1	121.0	121.0	121.0	121.0	121.0	120.7	121.2	121.2	121.1	120.8	121.5	121.1
$C_{(9)}-N_{(10)}-C_{(11)}$	109.0	109.0	109.1	109.0	109.0	109.1	109.0	109.0	109.0	109.0	108.9	109.3	109.1	109.3	109.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$N_{(10)}-C_{(11)}-S_{(12)}$	114.3	114.3	114.2	114.3	114.3	114.3	114.3	114.4	114.3	114.4	114.4	113.8	114.3	113.8	114.3
$C_{(11)}-S_{(12)}-C_{(13)}$	91.0	91.1	91.0	91.0	91.0	91.1	91.1	91.1	91.1	91.0	91.1	91.2	91.1	91.1	91.1
$C_{(12)}-C_{(13)}-C_{(9)}$	111.7	111.7	111.6	111.7	111.7	111.7	111.6	111.7	111.6	111.7	111.7	111.6	111.6	111.6	111.6
$C_{(13)}-C_{(9)}-C_{(10)}$	114.0	114.0	114.0	114.0	114.0	113.9	114.0	113.9	113.9	113.9	113.8	114.0	114.0	114.2	114.0
$N_{(10)}-C_{(11)}-N_{(14)}$	129.2	129.2	129.5	129.1	129.0	129.0	129.1	128.5	128.7	128.8	128.9	129.1	129.1	129.6	129.3
$S_{(12)}-C_{(11)}-N_{(14)}$	116.5	116.7	116.3	116.5	116.6	116.7	116.6	117.0	117.0	116.8	116.7	117.1	116.6	116.6	116.5
$C_{(11)}-N_{(14)}-C_{(15)}$	122.2	121.5	122.3	122.2	122.2	122.0	122.2	122.3	122.0	122.3	122.7	121.7	122.1	122.3	121.9
$N_{(14)}-C_{(15)}-C_{(16)}$	122.2	122.6	122.3	122.3	122.0	122.3	122.2	121.3	121.2	121.6	121.4	122.4	122.4	121.9	122.7
$C_{(15)}-C_{(16)}-C_{(17)}$	118.2	118.0	118.6	118.1	118.1	120.4	117.6	118.9	120.3	117.8	118.4	118.8	117.5	119.3	117.5
$C_{(16)}-C_{(17)}-C_{(18)}$	120.8	120.5	121.1	120.6	120.3	120.7	121.0	121.0	120.5	119.2	120.3	121.1	120.9	121.3	121.6
$C_{(17)}-C_{(18)}-C_{(19)}$	119.2	119.1	120.8	119.3	120.0	119.5	120.0	119.1	120.2	121.1	120.6	119.4	119.9	118.8	119.0.
$C_{(18)}-C_{(19)}-C_{(20)}$	120.6	121.0	117.6	120.8	119.9	120.4	120.2	120.6	120.4	118.9	118.9	120.1	120.5	121.0	121.1
$C_{(19)}-C_{(20)}-C_{(21)}$	119.4	119.3	120.9	119.2	120.1	120.2	119.8	120.4	119.4	120.7	121.2	120.5	119.8	119.3	119.0
$C_{(20)}-C_{(21)}-C_{(16)}$	120.6	120.4	121.0	120.6	120.2	120.8	120.4	120.2	120.9	120.2	119.0	120.5	120.2	121.5	120.7
Теплота образования, ΔH°_f , ккал/моль	-59.2	-15.9	-13.2	-65.5	-15.5	-63.6	-61.8	-55.2	-54.6	-16.2	-16.0	-56.5	-55.4	-96.9	-93.9

Влияние заместителей на торсионные и диэдральные углы приведено на рис. 2. Отметим, что величины торсионных углов $O_{(22)}-C_{(1)}-C_{(2)}-C_{(7)}$ (ϕ_1), $C_{(4)}-C_{(5)}-N_{(8)}-C_{(9)}$ (ϕ_2) и $C_{(13)}-C_{(9)}-N_{(8)}-C_{(5)}$ (ϕ_3) существенно не изменяются при введении заместителей в бензилиденовую компоненту, в то время как значения торсионных углов $N_{(10)}-C_{(11)}-N_{(14)}-C_{(15)}$ (ϕ_4) и $N_{(14)}-C_{(15)}-C_{(16)}-C_{(21)}$ (ϕ_5) изменяются значительно и зависят от природы и положения заместителя. Так, для соединений с заместителями в *m*- и *n*-положениях величины торсионных углов ϕ_4 и ϕ_5 изменяются в пределах от -13.8° до -8.0° и от -22.8° до -11.8° соответственно. Для *o*-изомеров величины торсионных углов ϕ_4 и ϕ_5 для формы **a** находятся в пределах от -5.6° до -3.2° и от -25.4° до -14.9° соответственно; в форме **b** тиазольное и бензольное кольца развернуты гораздо сильнее: ϕ_4 и ϕ_5 находятся в пределах от -2.4° до 10.2° и от -45.3° до -43.0° соответственно. Максимальный разворот колец соответствует соединениям с двумя *o*-заместителями (от 15.1° до 16.8° и от -59.1° до -57.2° для ϕ_4 и ϕ_5 соответственно). Таким образом, введение двух *o*-заместителей в молекулу исследуемых тиазолов приводит к развороту этих колец в противоположные стороны, причем амплитуда разворота значительно больше для торсионного угла ϕ_5 , чем для угла ϕ_4 .

Нами обнаружена зависимость между электронными свойствами заместителя в *n*-положении бензольного кольца бензилиденовой компоненты и величинами торсионных углов ϕ_4 и ϕ_5 : усиление электроноакцепторных свойств заместителя в ряду $N(CH_3)_2 < OCH_3 < OH < Br < NO_2$ приводит к увеличению амплитуды отклонения величин указанных углов (рис. 2).

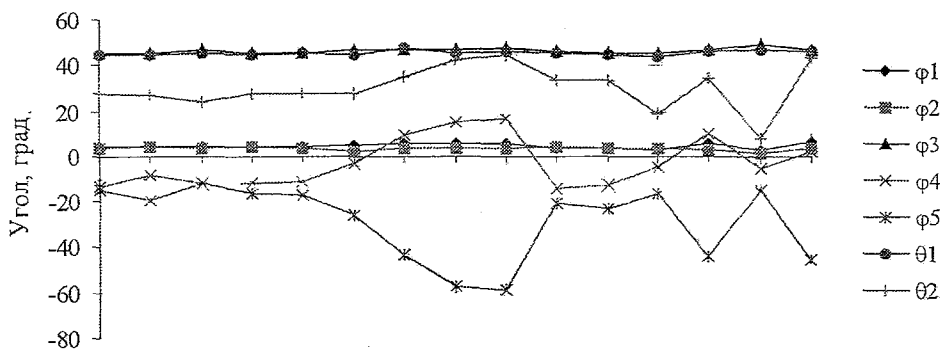


Рис. 2. Зависимость расчетных величин торсионных и диэдральных углов исследуемых тиазолов от заместителя: торсионные углы $O_{(22)}-C_{(1)}-C_{(2)}-C_{(7)}$ ϕ_1 ; $C_{(4)}-C_{(5)}-N_{(8)}-C_{(9)}$ ϕ_2 ; $C_{(13)}-C_{(9)}-N_{(8)}-C_{(5)}$ ϕ_3 ; $N_{(10)}-C_{(11)}-N_{(14)}-C_{(15)}$ ϕ_4 ; $N_{(14)}-C_{(15)}-C_{(16)}-C_{(21)}$ ϕ_5 ; диэдральные углы между плоскостями бензольного ядра анилиновой компоненты и тиазольного кольца θ_1 и бензилиденовой компоненты и тиазольного кольца θ_2

Для изучения влияния заместителей на пространственные характеристики исследуемых молекул на основании полученных квантово-химических данных рассчитаны диэдральные углы между тиазольным и бензольными кольцами бензилиденовой и анилиновой компонент (θ_1 и θ_2 соответственно). Величина угла θ_1 практически не изменяется при введении заместителей в бензольное кольцо и составляет $44.2^\circ-47.0^\circ$, в то время как величина диэдрального угла θ_2 находится в пределах $8.2^\circ-44.3^\circ$ и зависит от природы и положения заместителя (рис. 2).

Одним из важных факторов, определяющих появление ЖК свойств азометинов, является геометрическая анизотропия молекулы, фигура вращения которой вокруг длинной оси представляет собой цилиндр [3]. Увеличение отношения высоты цилиндра к его диаметру расширяет температурный интервал мезофазы (ΔT). Так как акомпланарные азометины упакованы более рыхло и имеют более низкую температуру плавления, то можно ожидать, что увеличение акомпланарности молекул исследуемых замещенных триазолов (т. е. угла θ_2) должно приводить к снижению т. пл. и ΔT . Эта зависимость прослеживается для *n*-замещенных соединений 1–5, за исключением соединения 4 (заместитель –ОН), для которого наблюдается не снижение, а увеличение T_{K-1} и резкое сужение температурного интервала существования мезофазы ΔT . По-видимому, это связано с образованием межмолекулярных водородных связей, появление которых, как правило, приводит к повышению термостабильности мезофазы, а в некоторых случаях к ее вырождению. Для соединений 6–10, имеющих в

Таблица 3

Расчетные параметры, не изменяющиеся при введении в молекулу заместителей R

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
C ₍₁₎ –C ₍₂₎	1.47	C ₍₁₃₎ –C ₍₉₎	1.41
C ₍₂₎ –C ₍₃₎	1.40	C ₍₁₁₎ –N ₍₁₄₎	1.40
C ₍₃₎ –C ₍₄₎	1.39	C ₍₁₎ –O ₍₂₂₎	1.24
C ₍₄₎ –C ₍₅₎	1.42	C ₍₁₎ –O ₍₂₃₎	1.31
C ₍₅₎ –C ₍₆₎	1.41	O ₍₂₃₎ –C ₍₂₄₎	1.42
C ₍₆₎ –C ₍₇₎	1.39	C ₍₂₄₎ –C ₍₂₅₎	1.52
C ₍₇₎ –C ₍₂₎	1.40	C ₍₂₅₎ –C ₍₂₆₎	1.51
C ₍₅₎ –N ₍₈₎	1.40	C ₍₂₆₎ –C ₍₂₇₎	1.51
N ₍₈₎ –C ₍₉₎	1.41	C ₍₂₇₎ –C ₍₂₈₎	1.51
C ₍₉₎ –N ₍₁₀₎	1.40	C ₍₂₈₎ –C ₍₂₉₎	1.51
N ₍₁₀₎ –C ₍₁₁₎	1.35	C ₍₂₉₎ –C ₍₃₀₎	1.51
C ₍₁₁₎ –S ₍₁₂₎	1.73	C ₍₃₀₎ –C ₍₃₁₎	1.51
S ₍₁₂₎ –C ₍₁₃₎	1.65	C ₍₃₂₎ –C ₍₃₃₎	1.51

Некоторые валентные углы

Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
C ₍₅₎ –C ₍₆₎ –C ₍₇₎	120.5	C ₍₂₆₎ –C ₍₂₇₎ –C ₍₂₈₎	111.2
C ₍₆₎ –C ₍₇₎ –C ₍₈₎	120.6	C ₍₂₇₎ –C ₍₂₈₎ –C ₍₂₉₎	111.2
O ₍₂₂₎ –C ₍₁₎ –C ₍₂₃₎	117.7	C ₍₂₈₎ –C ₍₂₉₎ –C ₍₃₀₎	111.3
C ₍₁₎ –O ₍₂₃₎ –C ₍₂₄₎	116.3	C ₍₂₉₎ –C ₍₃₀₎ –C ₍₃₁₎	111.3
O ₍₂₃₎ –C ₍₂₄₎ –C ₍₂₅₎	106.0	C ₍₃₀₎ –C ₍₃₁₎ –C ₍₃₂₎	111.3
C ₍₂₄₎ –C ₍₂₅₎ –C ₍₂₆₎	–110.1	C ₍₃₁₎ –C ₍₃₂₎ –C ₍₃₃₎	111.5
C ₍₂₅₎ –C ₍₂₆₎ –C ₍₂₇₎	111.0		

Некоторые торсионные углы

Угол	$\tau, \text{град.}$	Угол	$\tau, \text{град.}$
C ₍₁₎ –C ₍₂₎ –C ₍₃₎ –C ₍₄₎	177.73	O ₍₂₂₎ –C ₍₁₎ –C ₍₂₃₎ –C ₍₂₄₎	–2.21
C ₍₂₎ –C ₍₃₎ –C ₍₄₎ –C ₍₅₎	–0.25	O ₍₂₂₎ –C ₍₁₎ –C ₍₂₎ –C ₍₃₎	5.58
C ₍₁₃₎ –C ₍₉₎ –N ₍₁₀₎ –C ₍₁₁₎	1.02	C ₍₁₎ –O ₍₂₃₎ –C ₍₂₄₎ –C ₍₂₅₎	–177.04
C ₍₁₃₎ –S ₍₁₂₎ –C ₍₁₁₎ –N ₍₁₀₎	1.00	C ₍₃₀₎ –C ₍₃₁₎ –C ₍₃₂₎ –C ₍₃₃₎	179.33
C ₍₁₆₎ –C ₍₁₇₎ –C ₍₁₈₎ –C ₍₁₉₎	0.87		

различных положениях бензольного кольца неодинаковое количество заместителей, однозначной корреляции не установлено, так как при введении боковых заместителей могут быть существенно снижены температурные интервалы ЖК состояния в результате уменьшения относительной доли боковых диполь-дипольных взаимодействий и образования межмолекулярных водородных связей.

Таким образом, показано, что геометрическая анизотропия не является определяющим фактором в обеспечении всем синтезированным молекулам жидкокристаллических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker WP-200 (200.13 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. Температуры фазовых переходов измерены на поляризационном микроскопе МИН-10 с термоприставкой в режиме нагревания. Индивидуальность и чистоту всех описанных соединений контролировали ТСХ на оксиде алюминия (толуол-хлороформ, 3 : 7).

Для квантово-химических расчетов использовали полуэмпирический метод AM1 (DFP), входящий в программу AMPAC, при этом проводилась полная оптимизация молекулы без ограничений каких-либо параметров.

(4-Децилоксикарбонил)анилин (11). К смеси 12.3 г (0.1 моль) 4-аминобензойной кислоты и 94.8 г (0.6 моль) децилового спирта приливают 11.3 г (0.115 моль) 92% H_2SO_4 при интенсивном перемешивании. После 6 ч кипячения реакционную смесь перегоняют с водяным паром, остаток охлаждают, выделяют сульфат (4-децилоксикарбонил)анилина, растворяют его в горячей воде и обрабатывают 16 мл конц. NH_4OH . Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из гексана.

N-Хлорацетил-(4-децилоксикарбонил)анилин (12). К раствору 13.9 г (0.5 моль) соединения 11 в 100 мл диэтилового эфира добавляют по каплям 6.3 г (4.45 мл, 0.055 моль) хлорацетилхлорида. Реакционную смесь выдерживают 3 ч при комнатной температуре, выпавший осадок отфильтровывают, промывают несколько раз водой и перекристаллизовывают из этанола.

2-Амино-4-[(4-децилоксикарбонил)анилино]тиазол (13). Смесь 10.6 г (0.03 моль) соединения 12 и 2.28 г (0.03 моль) тиомочевины растворяют в 50 мл абс. этанола и кипятят 8 ч. По окончании реакции растворитель отгоняют, остаток нейтрализуют 20% раствором соды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

2-Арилиденамино-4-[(4-децилоксикарбонил)анилино]тиазолы (1-10). Смесь 1.5 г (0.004 моль) соединения 13 и 0.04 моль ароматического альдегида в 40 мл абс. ТГФ кипятят 4 ч в присутствии каталитических количеств пиперидина. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. М. Мурза, А. С. Голованов, М. Г. Сафаров, *ХТС*, 546 (1996).
2. М. М. Мурза, А. С. Голованов, М. Г. Сафаров, *ЖОрХ*, 31, 1701 (1995).
3. *Жидкие кристаллы*, под ред. С. И. Жданова, Химия, Москва, 1979.

Башкирский государственный
университет, Уфа 450074, Россия

Поступило в редакцию 22.11.99

^aУфимский государственный нефтяной
технический университет,
Уфа 450062, Россия