

УДК 532.783+547

*М. И. Ковалёва, О. Б. Аكوпова, М. С. Груздев\**

**КОНСТРУИРОВАНИЕ, ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА И СИНТЕЗ  
ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФЕНИЛЕНА**

**DESIGN, PROGNOSIS OF MESOMORPHISM  
AND SYNTHESIS OF STAR-SHAPED TRIPHENYLENE DERIVATIVES**

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов  
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: arrow37@yandex.ru

\*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,  
153045 Иваново, Академическая, д. 1

*Представлены результаты по молекулярному дизайну новых хиральных и ахиральных звездообразных соединений из класса полизамещенных производных трифенилена. Проанализированы данные по прогнозу их мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов. Выполнен синтез и проведено исследование мезоморфных свойств двух производных трифенилена с прогнозируемым типом мезоморфизма.*

**Ключевые слова:** *дискотические мезогены, производные трифенилена, молекулярные параметры, прогноз мезоморфизма, синтез, мезоморфные свойства.*

*The results on molecular design of new chiral and achiral star-like polysubstituted triphenylene derivatives are given. The data on the prognosis of mesomorphism for these compounds are analyzed. Synthesis and investigation of mesomorphic properties of two triphenylene derivatives with predicted type of mesomorphism was carried out.*

**Key words:** *discotic mesogens, triphenylene derivatives, molecular parameters, prognosis of mesomorphism, synthesis, mesomorphic properties.*

Несмотря на многолетнее изучение жидких кристаллов (ЖК), интерес к ним до сих пор не ослаб в связи с открывающимися возможностями использования новых соединений с определенным набором мезофаз и свойств в современных областях био- и нанотехнологий [1]. Одним из наиболее интересных и перспективных направлений современных исследований является создание наноматериалов жидкокристаллической природы с заданной надмолекулярной структурой и набором определенных функциональных свойств. Особенно актуальным является конструирование и синтез новых звездообразных дискотических мезогенов (ЗДМ) с проявлением ими хирального (ахирального) типов мезоморфизма. Результаты исследований подобных мезогенов могут быть использованы при разработке приборов нового поколения на наноуровне, а также в технологии создания наноприсадок к смазочным материалам [2], а также при создании молекулярно организованных матриц [3].

Задачей настоящего исследования является анализ полученных нами данных по прогнозу колончатого, нематического и хирального типов мезоморфизма у новой серии хиральных и ахиральных производных трифенилена звездообразной формы (I, II) [4, 5], проверка результатов прогноза путем синтеза некоторых из них.

### Экспериментальные методы

Методика расчета молекулярных параметров не отличалась от предложенной в [2, 6, 7]. Прогноз возможности того или иного соединения формировать мезоморфизм, характерный для ДМ, проведен с использованием классификационного ряда (1, 2) и программы СМР *ChemCard* [8]. Проверку результатов прогноза осуществляли экспериментально, синтезом двух соединений и исследованием их мезоморфизма с помощью термополяризационной микроскопии (микроскоп МИН-8 с нагревательным столиком оригинальной конструкции).

Фазовое состояние анализировали также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZCH DSC 204 F1. Электронные спектры поглощения снимались на спектрофотометре Cary 100 Variant в петролейном эфире. ИК-спектры получены с помощью спектрометра Avatar 360 FT-IR ESP в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker AC-200 (200,13 МГц), растворитель –  $\text{CCl}_4$ . Внутренний стандарт – тетраметилсилан (TMS).

### Результаты и обсуждение

Ранее в работе [4] с целью исследования применимости метода прогнозирования мезоморфизма [6] к звездообразным дискотическим мезогенам (30 соединений) и их немезогенным аналогам (31 соединение) нами было установлено, что данный метод можно применять к достаточно сложным молекулярным структурам звездообразного типа.

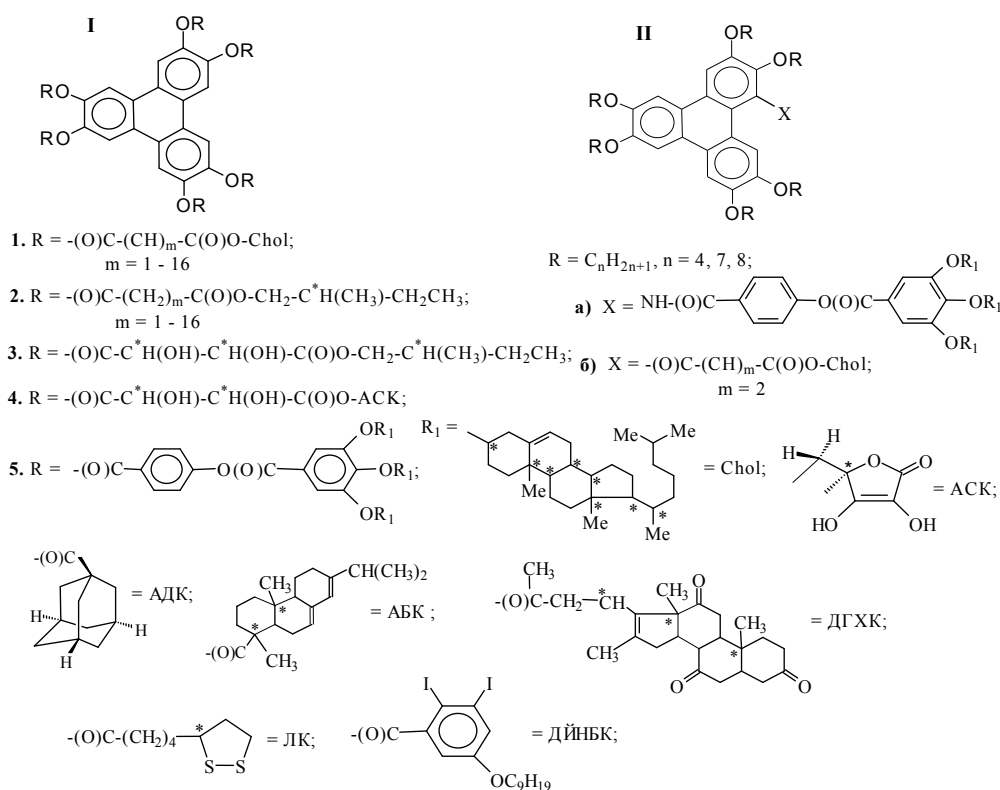


Рис. 1. Структура звездообразных производных трифенилена серии **I** и **II**, моделирование и прогноз мезоморфизма которых частично представлен в [5]

Опираясь на полученные результаты, мы осуществили конструирование и выполнили прогноз мезоморфизма 57 новых звездообразных производных трифенилена (**I**, **II**) [5], которые включали в себя в качестве мостиковых групп остатки различных двухосновных кислот. Периферийными фрагментами служили остатки холестерина (Chol), аскорбиновой (АСК), адамантанкарбоновой (АДК), абиетиновой (АБК), дигидрохолоевой (ДГХХ), липоевой (ЛК), 2,3-дигидро-5-нонилоксибензойной кислот (ДГНБК).

В результате было установлено, что из 39 сконструированных звездообразных соединений серии **I** (рис. 1) только два (**I-2**,  $m = 1, 2$ ) могут проявлять мезоморфизм, характерный для ДМ. Анализ молекулярных параметров (MP) у семи производных трифенилена этой же серии (**I-2**,  $m = 3-8$ , **I-3**) показал равновероятный прогноз мезоморфизма. Учитывая, что у трех соединений (**I-2**,  $m = 3, 4$  и **I-3**) из семи молекулярные параметры близки к граничным значениям классификационного ряда MP (1), следует ожидать проявления у них латентного (скрытого) мезоморфизма. Установлено также, что только одно соединение (**I-3**) склонно к формированию хиральной мезофазы.

Классификационный ряд MP для выделения класса ДМ [5]:

$$K = 2.0 - 8.5; K_c = 1.0 - 2.6; K_s = 0.25 - 1.00; K_p = 0.2 - 0.7; M_m = 0.3 - 0.8; M_r = 0.15 - 0.80; K_{ar} = 0.08 - 0.30 \quad (1)$$

Классификационный ряд MP для выделения подкласса ХДМ [7]:

$$K_{ch.c} = 0.20 - 1.33; K_{ch.l} = 0.010 - 0.100; K_{ch.p} = 0.03 - 0.25; K_{ch.l-Mr} = 0.004 - 0.020 \text{ и } \geq 0.05; K_{ch.p-Mr} = 0.005 - 0.060 \quad (2)$$

Во второй серии (рис. 1) для большего числа производных трифенилена наблюдается положительный (**IIa**,  $n = 4$ ,  $R_1 = \text{АСК}$ ;  $n = 4, 7, 8$ ,  $R_1 = \text{Chol}$ , ЛК) и равновероятный (**IIa**,  $n = 4$ ,  $R_1 = \text{АДК}$ , АБК, ДГХХ;  $n = 7, 8$ ,  $R_1 = \text{АСК}$ ; **IIб**,  $n = 7$ ,  $m = 2$ ,  $R_1 = \text{АСК}$ ) прогноз мезоморфизма. В последнем случае у четырех из шести соединений, а именно у **IIa**,  $n = 4$ ,  $R_1 = \text{АДК}$ ;  $n = 7, 8$ ,  $R_1 = \text{АСК}$ ; **IIб**,  $n = 7$ ,  $m = 2$ ,  $R_1 = \text{АСК}$ , возможно проявление латентного мезоморфизма, поскольку все MP, за исключением одного, входят в интервалы значений классификационного ряда (1), и только один из семи параметров находится очень близко к границам ряда (1). К проявлению хирального мезоморфизма в серии **II** склонно тоже только одно соединение (**IIa**,  $n = 4$ ,  $R_1 = \text{АСК}$ ).

Из серии производных трифенилена **I**, **II** для синтеза выбраны нами только два соединения (**I-1**,  $m = 2$  и **IIб**,  $n = 7$ ,  $m = 2$ , рис. 1). Одно соединение по прогнозу не должно формировать мезофазы, характерной для ДМ, а для другого получен равновероятный прогноз мезоморфизма.

Общая стратегия синтеза этих производных представлена на схемах 1, 2.

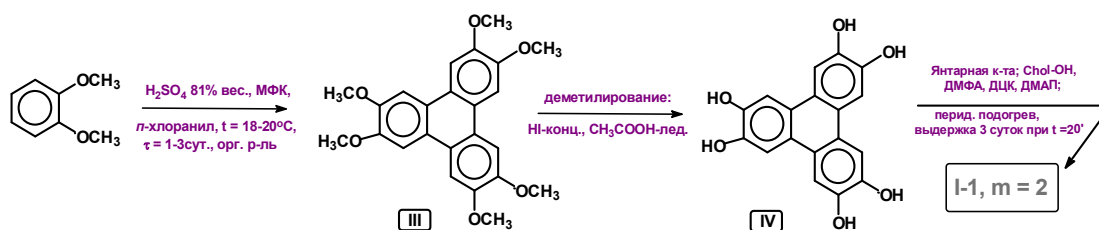


Схема 1

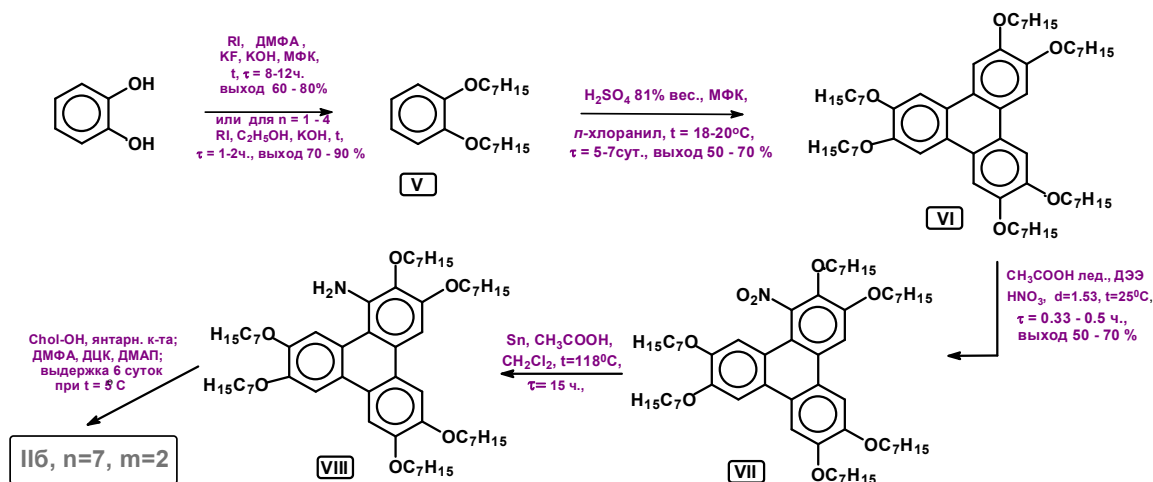


Схема 2

Методики получения полупродуктов III—VIII подробно изложены в работах [6, 9–14]. Остановимся на некоторых особенностях проведения этих синтезов. При синтезе целевых продуктов I-1,  $m = 2$  и IIб,  $n = 7$ ,  $m = 2$  в качестве растворителя был выбран диметилформамид, поскольку в нем достаточно хорошо растворяются исходные реагенты. При получении I-1,  $m = 2$  реакцию вели при периодическом подогреве реакционной массы, а при синтезе гептазамещенного трифенилена IIб,  $n = 7$ ,  $m = 2$  использовали низкие температуры, увеличив при этом продолжительность реакции. Выделяли полученные целевые продукты добавлением к фильтрату воды после отфильтровывания дициклогексилмочевины. Затем их экстрагировали хлористым метиленом, отмывали от примесей, сушили над сульфатом натрия и хроматографировали на оксиде алюминия (I-1,  $m = 2$ ) и на силикагеле (IIб,  $n = 7$ ,  $m = 2$ ). Отбирались и в том, и другом случае первые фракции, которые содержали преимущественно целевые продукты, растворитель отгоняли. Остаток целевого продукта I-1,  $m = 2$  растворяли в горячем гексане. При охлаждении выпадал осадок сероватого цвета, который отфильтровывали, сушили и исследовали методами электронной-, ИК-, ЯМР-спектроскопии, поляризационной микроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

В отличие от I-1,  $m = 2$ , остаток целевого продукта IIб,  $n = 7$ ,  $m = 2$  после первой хроматографической очистки растворялся в гексане без нагрева. Поэтому его повторно хроматографировали на  $\text{SiO}_2$  (5/40), используя градиентное элюирование из смеси гексан : ЭА, отбирая фракцию с соотношением 20:1, растворитель упаривали при  $T = 20^\circ\text{C}$ . Выделяли мазеобразное вещество коричнево-вишневого цвета. Выход не превышал 25%. Строение IIб,  $n = 7$ ,  $m = 2$  было подтверждено с использованием данных элементного анализа, УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии.

Наличие в соединениях I-1,  $m = 2$  и IIб,  $n = 7$ ,  $m = 2$  трифениленового остова хорошо идентифицируется с помощью УФ-спектров, снятых в петролейном эфире, в которых наблюдается несколько полос поглощения в области от 210 до 300 нм с очень интенсивной полосой в области 276–278 нм.

ИК-спектр образца **I-1**,  $m = 2$  (рис. 2) свидетельствует о наличии в нем сложноэфирных группировок (валентные колебания  $C = O$  в области  $1740\text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний двойных связей холестероловых фрагментов в области  $1670\text{ см}^{-1}$ , деформационных колебаний метильных и метиленовых групп в области  $1480\text{ см}^{-1}$ ,  $1450\text{ см}^{-1}$ , а также маятниковых колебаний метиленовых групп холестерола и остатков янтарной кислоты в области  $760$  и  $720\text{ см}^{-1}$ , соответственно.

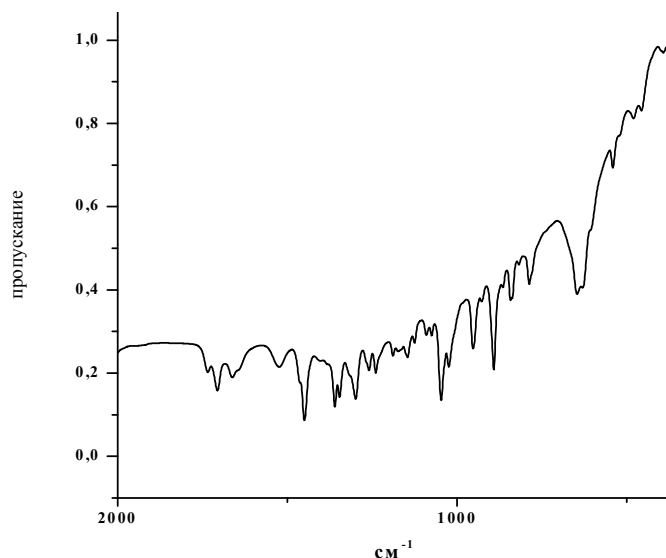


Рис. 2. ИК-спектр звездообразного производного трифенилена **I-1**,  $m = 2$ , таблетки КВг

Далее было изучено поведение синтезированных соединений при нагреве и охлаждении образцов, с использованием термополяризационной микроскопии (рис. 3) и дифференциально-сканирующую калориметрию (рис. 4, а, б). Как показали исследования, оба соединения проявляют термотропный мезоморфизм: соединение **I-1**,  $n = 2$  в высокотемпературной области, соединение **Пб**,  $n = 7$ ,  $m = 2$  при температурах близких к комнатным.

При нагреве образца **I-1**,  $n = 2$  наблюдали переход в мезофазу при температуре  $205\text{ °C}$  (табл.). Текстура образца свидетельствовала о наличии нематической фазы (рис. 3, а). При надавливании образца видно ориентационное упорядочение и переход в плоскостную текстуру (рис. 3, б). После охлаждения образца до температуры  $200\text{ °C}$  наряду с нематической фазой наблюдается появление кристаллической фазы (рис. 3, в), одновременно происходит стеклование образца, возможно в мезоморфном состоянии (рис. 3, г), видна характерная сетка, возникающая при растрескивании стекла. Таким образом, у соединения **I-1**,  $n = 2$  обнаружен ахиральный мезоморфизм нематического типа. Но проявление его отличается от такового, характерного для ДМ. Необходимы дополнительные исследования по установлению надмолекулярной структуры этой мезофазы.

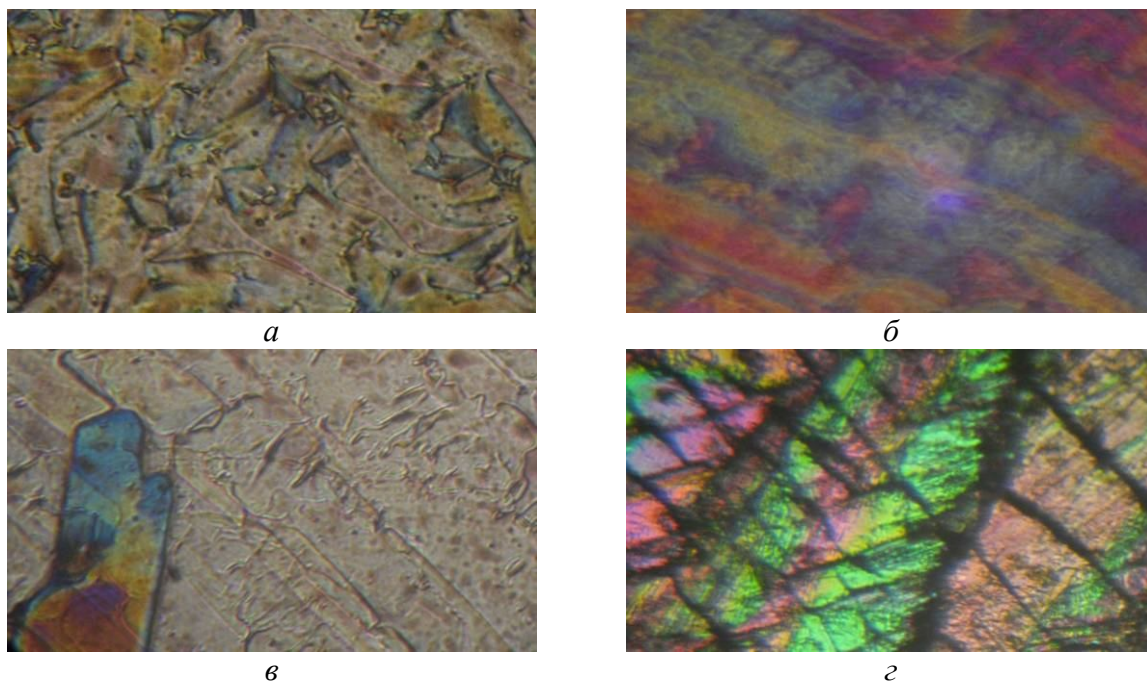


Рис. 3. Текстуры образца производного трифенилена **I-1**,  $n = 2$  (после хроматографической очистки из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и перекристаллизации из гексана).

Цикл нагрева, николи скрещены:  $a - T = 210\text{ }^\circ\text{C}$  (нематическая фаза);

$\text{б} - T = 230\text{ }^\circ\text{C}$  (плоскостная текстура).

Цикл охлаждения:  $\text{в} - T = 205\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{г} - T = 190\text{ }^\circ\text{C}$  (застеклованная мезофаза)

Исследование другого производного трифенилена, **IIб**,  $n = 7$ ,  $m = 2$  показало, что оно проявляет термотропный мезоморфизм в низкотемпературной области от температуры ниже комнатной и до  $65\text{ }^\circ\text{C}$  (табл.). На рисунке 5 приведены текстуры образца этого соединения.

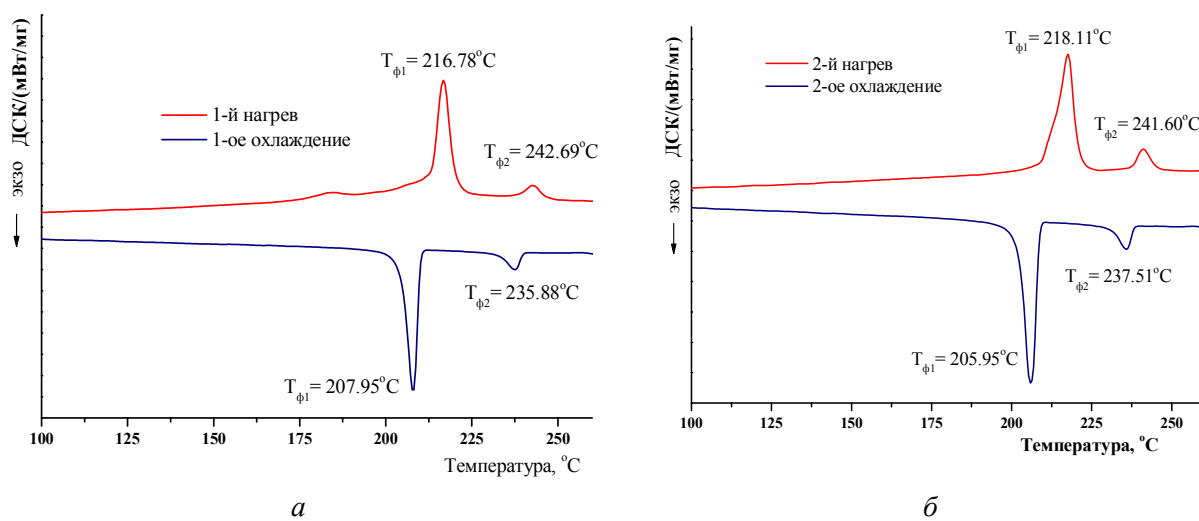


Рис. 4. ДСК-кривые производного трифенилена **I-1**,  $n = 2$ :  
 $a -$  в цикле 1-го нагрева и охлаждения,  $\text{б} -$  в цикле 2-го нагрева и охлаждения



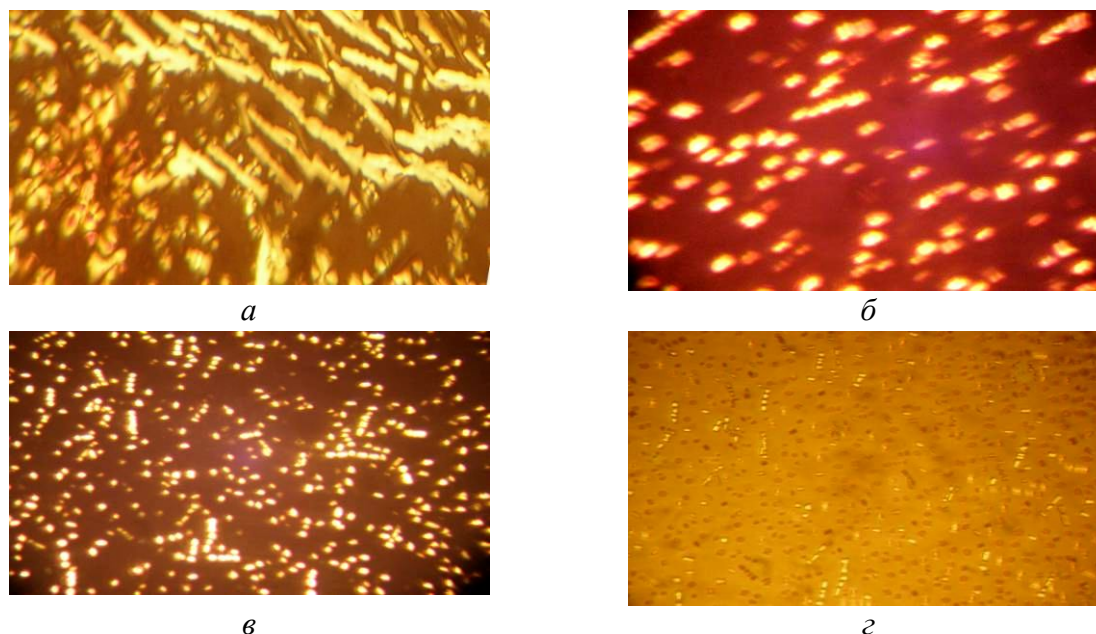


Рис. 5. Текстуры образца производного трифенилена **Пб**,  $n = 7$ ,  $m = 2$  после 2-х кратной хроматографии. Цикл охлаждения; николи  $\times$  ( $a - в$ ), николи  $\parallel$  ( $з$ ):  
 $a - T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ , видны столбчатые домены;  $б - T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ , открытая поверхность;  
 $в - T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $з - T = 31 \text{ }^\circ\text{C}$

Сравнительные данные производных трифенилена **I-1**,  $n = 2$  и **Пб**,  $n = 7$ ,  $m = 2$  по прогнозу и результатам эксперимента, а также по температурам фазовых переходов приведены в таблице.

**Температуры фазовых переходов ( $^\circ\text{C}$ ) по данным ПМА звездообразных производных трифенилена (**I-1**,  $n = 2$  и **Пб**,  $n = 7$ ,  $m = 2$ ) и результаты прогноза их мезоморфизма в сравнении с экспериментом**

№	Соединение	Сг	М	I	П	Э	П <sub>Ch</sub>	Э <sub>Ch</sub>
	1		2		3	4	5	6
1	<b>I-1</b> , $n = 2$	нагрев	• 205	• 238	• -	+ <sup>1)</sup>	-	-
		охлаждение	• 235	• 200	•			
2	<b>Пб</b> , $n = 7$ , $m = 2$	нагрев	• <25	• 65	• +	+	-	-
		охлаждение	• 60	• >20	•			

Примечание: П – прогноз общего мезоморфизма, характерного для ДМ. Э – эксперимент.  
<sup>1)</sup> – нематический мезоморфизм, по проявлению, отличающемуся от поведения  $N_D$ -мезофазы.

### Заключение

В результате конструирования 57 новых звездообразных полизамещенных производных трифенилена, расчета и анализа молекулярных параметров на возможность проявления ими мезоморфизма, присущего дискотическим мезогенам, выявлено 9 соединений, способных проявлять данный тип мезоморфизма, у 7 соединений возможно проявление латентного мезоморфизма, еще для 6 соединений установлен равновероятный прогноз. Положительный прогноз по проявлению хирального мезоморфизма выявлен только для двух соединений.

Синтезировано два новых звездообразных производных трифенилена, которые проявляют термотропный мезоморфизм, одно, в высокотемпературной области с нематическим ахиральным упорядочением, а другое – при температурах близких к комнатным.

Получено достаточно хорошее согласие данных прогноза и эксперимента, особенно по хиральному мезоморфизму.

### Список использованной литературы

1. *Fleischmann E.-K., Zentel R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52. P. 8810–8827.
2. *Акопова О. Б., Лапшин В. Б., Терентьев В. В., Богданов В. С.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2012. Вып. 2. С. 20–28.
3. *Шабатина Т. И.* // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М. : МГУ, 2013. 55 с.
4. *Ковалёва М. И., Акопова О. Б.* // *Материалы VII студ. междунар. заочн. науч.-практ. конф. «Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки».* Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013. С. 222–233. URL : [http:// www.sibac.info/](http://www.sibac.info/)
5. *Ковалёва М. И., Акопова О. Б.* // *Материалы VI Всерос. молодежн. школы-конф.: «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность орг. и неорг. молекул».* Иваново, 30.09 – 04.10. 2013. Иваново : Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2013. С. 59–64.
6. *Акопова О. Б.* // *Дис. ... д-ра хим. наук.* 2008. Ч. 1. 502 с.
7. *Акопова О. Б., Чиркунова Е. К.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2012. Вып. 1. С. 13–20.
8. *Акопова О. Б., Акопов Д. А.* Программа для ЭВМ «СМР ChemCard». Свидетельство о гос. регистрации № 20126101165 от 10.01.2012.
9. *Акопова О. Б., Шабьшева А. М.* // *АС СССР № 1622363.* 1991. Б. И. № 3.
10. *Акопова О. Б.* // *Материалы II Всерос. науч. конф. «Молекулярная физика неравновесных систем».* Иваново, 2000. С. 189–194.
11. *Земцова О. В., Сыромятникова О. К., Котович Л. Н., Акопова О. Б.* // *ЖСХ.* 2001. Т. 42, № 1. С. 46–51.
12. *Акопова О. Б.* // *ЖСХ.* 2006. Т. 47, № 1. С. 122–130.
13. *Акопова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В.* // *ЖОХ.* 2011. Т. 81, вып. 4. С. 622–629.
14. *Акопова О. Б., Пестов С. М.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2012. Вып. 4. С. 20–33.

Поступила в редакцию 27.11.2013 г.