УДК 532.783

О. Б. Акопова, М. Г. Булавкова, М. С. Груздев*, И. Ю. Лукьянов

КОНСТРУИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФИЗМА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАОКСИТРИФЕНИЛЕНА

DESIGN, SYNTHESIS AND STUDY OF CHIRAL HEXAOXYTRIPHENYLENE DERIVATIVES MESOMORPHISM

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов 153025 Иваново, ул. Ермака, 39. Е-mail: <u>akopov@dsn.ru</u> *Институт химии растворов РАН, 153024 Иваново, ул. Академическая, 1

Представлены данные по молекулярному дизайну хиральных дискотических мезогенов. Проведено конструирование новых хиральных дискотических мезогенов производных бензола и трифенилена, у которых хотя бы один из заместителей имеет асимметрический атом углерода. Выполнен прогноз общего и хирального типов мезоморфизма. Синтезировано и изучено мезоморфное поведение пяти представителей новой серии производных трифенилена. Установлена хорошая корреляция результатов прогноза колончатого и нематического мезоморфизма с экспериментальными данными. Все синтезированные анилиды трифенилена с абиетиновой, липоевой, дегидрохолевой и винной кислотами наряду с колончатой фазой формируют мезофазу с колончатым геликоидальным упорядочением. В этом случае согласие эксперимента с прогнозом находится в пределах 60 %. Обнаружено, что проявлению хирального мезоморфизма благоприятствует наличие нескольких хиральных центров в одном заместителе и присутствие в нем нескольких полярных групп при максимальном нарушении симметрии молекулы в целом.

Ключевые слова: хиральные дискотические мезогены, прогноз мезоморфизма, синтез, текстуры.

The molecular design of chiral discotic mesogens is considered. Designing of new chiral discotic mesogens, the derivatives of polysubstituted benzene and triphenylene, with asymmetric atom of carbon was carried out. The prognosis of the general and chiral types of mesomorphism was carried out. Five representatives of a new series of triphenylene derivatives were synthesized and studied. Good correlation of the prognosis results of columnar and nematic mesomorphism with experimental data was established. All synthesized anilides of triphenylene with abietic, lipoic, dehydrocholic and tartaric acids along with columnar phase form mesophase with columnar helical alignment. In this case, the results of experiment adjust with the prognosis in ratio of 60 %. We found out that the presence of some chiral centres in one substitute with several polar groups under the maximum symmetry breakdown of a molecule is favourable for chiral mesomorphic properties.

Key words: chiral discotic mesogens, mesomorphism prognosis, synthesis, textures.

[©] Акопова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Лукьянов И. Ю., 2010

Введение

Способность ЖК к самоорганизации на микро- и нано- уровне в сочетании с уникальными свойствами отклика на слабые внешние воздействия позволяют отнести их к перспективным материалам для решения современных задач нанотехнологии. В числе таких материалов находятся и хиральные мезогены (*XM*). Если *XM* с вытянутой формой молекул (каламитных) синтезировано и изучено значительное количество, то исследование и применение *XM* с дискотической или близкой к ней формой молекул все еще сдерживаются небольшими возможностями вариации их структуры и свойств (известно около 200 соединений с проявлением подобного типа мезоморфизма) [1, 2].

Интерес исследователей к ним связан в первую очередь с перспективами применения таких материалов в оптоэлектронике, для создания одномерных проводников, высокоселективных неподвижных фаз и др. Например, установлено, что геликоидальная структура колончатых (Col) мезофаз позволяет значительно увеличить подвижность зарядов в одномерных проводниках [3]. Следует отметить также, что хиральные Col-образования обнаружены в биологических объектах (ДНК, белки, липосомы, полисахариды и др.) [2, 4, 5].

Поэтому представляется актуальным создание новых хиральных дискотических мезогенов (*XДМ*) и изучение связи их строения с подобным типом мезоморфизма. В то же время, экспериментальные сложности, возникающие при их синтезе, выделении и очистке, заставляют искать пути сокращения затрат на создание новых перспективных *XДМ*. Для этого используются теоретические подходы в прогнозировании мезофаз, т. е. компьютерное моделирование методами молекулярной динамики [6], Монте-Карло [7, 8], распознавания образов [9], компьютерное моделирование единичных молекул [10]. Нами разработан метод прогнозирования мезоморфизма дископодобных веществ с привлечением моделей единичных молекул и расчета их молекулярных параметров [11]. Он применим к широкому кругу соединений, требует небольших затрат машинного времени, учитывает особенности молекулярного строения и имеет высокую достоверность прогнозированию хирального мезоморфизма у дископодобных веществ [1, 11]. Однако для выделения подкласса *XДМ* в классе *ДМ* он недостаточно информативен. Поэтому для отбора *XДМ* были введены новые молекулярные параметры.

В данном сообщении рассматривается поиск таких параметров и возможности их использования для прогноза *ХДМ* у ряда новых оптически активных дископодобных соединений преимущественно из класса производных трифенилена.

Как известно [12], хиральная нематическая фаза (N_D^{*}, рис. 1, *a*) была обнаружена впервые у 2,3,6,7,10,11-гекса(4-*н*-гептилокси)бензоилокситрифенилена в области 192,5 °C до 246,5 °C. В дальнейшем появились сообщения о синтезе и исследовании дискотических мультиинов, проявляющих N_D^{*}-мезофазу [13, 14]. Возможны и другие типы винтовой укладки молекул в $\mathcal{A}M$. Например, может наблюдаться геликоидальная упорядоченность колонок в самой колонне за счет спиральной ориентации молекулярных директоров или за счет спиральной укладки молекул в колонны, при наклоне хиральных молекул (рис. 1, $\delta - \varepsilon$), а также у всего колончатого ансамбля, у которого отсутствует зеркальная симметрия (рис. 1, d) [3, 15, 16]. Кроме того, блоки с гексагональной упорядоченностью колонн могут дополнительно стопироваться геликоидально, и формировать TGB-фазу (twist grain boundary phase) (рис. 1, ε) [17, 18]. ******

48



Рис. 1. Различные варианты упаковок в хиральные надмолекулярные структуры

Известно несколько способов формирования хиральных N и Col-мезофаз. Ключевым является синтез соединений определенного строения, склонных к самосборке в хиральные нематические или геликоидальные колончатые структуры [11 – 19]. Хиральная нематическая фаза характерна для оптически активных молекул, содержащих элементы хиральности (*хиральный центр, хиральная ось, хиральная плоскость или спиральность* молекулярного фрагмента). Также ее можно индуцировать, например, воздействуя на дискотический мезоген хиральным акцептором электронов (дискотический нематогенный мультиин / (-)2-(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренилиден-аминоокси)пропионовая кислота [20].

Наиболее часто молекулярная хиральность лежит и в основе образования геликоидальных надмолекулярных структур. Однако иногда закрученная структура наблюдается в мезофазах, сформированных ахиральными дискотическими молекулами [21 – 25]. В ряде случаев индукция хиральности при введении в \mathcal{M} хиральных низкомолекулярных добавок или оптически активных мезогенов является еще одним важным методом получения геликоидальных колончатых ансамблей [2, 21, 22]. Возможно формирование хиральных надмолекулярных структур у \mathcal{M} и под воздействием нековалентных взаимодействий таких как ионные, донорно-акцепторные, водородные связи или при участии координирующего металла [2, 21, 26 – 28], что позволяет контролировать геометрию и ориентацию надмолекулярных ансамблей. Наконец, наблюдаются закрученные надмолекулярные структуры под влиянием ориентирующего действия поверхности или растворителя (лиотропный мезоморфизм) [29, 30].

Наш интерес лежит в области синтеза хиральных и ахиральных *ДМ* и возможности априорного предсказания мезоморфизма у подобных соединений.

Результаты и обсуждение

Ранее, в работе [1] исследована серия из 125 дископодобных соединений с разветвленными или нормальными – как однородными, так и разнородными – углеводородными радикалами по периферии молекулы, несимметричным и симметричным замещением центрального ядра, с наличием на периферии или в ядре оптически активных фрагментов. В серию были включены производные бензола, трифенилена, труксена, фенантрена, пирена, бензопирена, дибензопирена, гелицена, гексабензокоронена, фталоцианина и ряда других соединений. Не все из указанных в [1, 11 - 19] оптически активных ДM способны проявлять и хиральный мезоморфизм. Анализ *качественных* особенностей их молекулярного строения, способствующих его проявлению, позволил установить ряд *количественных* молекулярных показателей необходимых для формирования в мезофазе закрученных надмолекулярных ансамблей (рис. 2) [1, 11]. Информативность приведенных параметров для серии соединений, приведенной в [1, 11] составляет 80 %. Поэтому эти параметры были использованы нами для конструирования новых ДM с возможным проявлением ими хиральной мезофзы.





 $K_{ch.c}$ – отражает количество хиральных центров в молекуле, $N_{ch.c}$ – количество хиральных центров, N_s – общее количество заместителей;

 $K_{ch.l}$ — отражает удаленность хирального центра от центрального ядра молекулы, $I_{ch.c}$ — расстояние от хирального центра до центрального ядра, L_{max} — максимальная длина молекулы, углеводородные радикалы находятся в *транс*-конформации;

 $K_{ch,p}$ – учитывает длину углеводородного радикала, в которую включен хиральный центр, l_p – длина периферийного заместителя.

Рис. 2. Качественные и количественные показатели, характеризующие строение ДМ, склонных к проявлению хиральности

В качестве объектов исследования были выбраны производные бензола и трифенилена (I - IV). Соединения типа (I - IV) могут проявлять в мезофазе определенные функциональные свойства: повышенную электро- и фотопроводимость, хиральность, биологическую активность и т. д. Они представляют интерес для исследования влияния вариации хиральных периферийных заместителей на появление колончатых и нематических мезофаз, температурный диапазон существования мезофазы и на проявление хирального типа мезоморфизма. Нами был выполнен расчет и анализ молекулярных параметров (*MP*), а затем осуществлен прогноз возможности проявления соединениями **I** – **IV** мезоморфизма. Затем было синтезировано несколько производных трифенилена (**III**, **2a** – **2b**; **III**, **3**; **IV**) для подтверждения результатов прогноза и изучения мезоморфных свойств.



Исследования по прогнозированию наличия хиральных мезофаз у соединений (**I** – **IV**) проведены в два этапа. На первом этапе с помощью программы *HyperChem Pro* 6.0, метод MM^+ были построены и оптимизированы молекулярные структуры данных соединений и выполнен расчет и анализ их MP с помощью программы *ChemCard*, *Bepcun 1* [11] (табл. 1). Данные табл. 1 свидетельствуют о способности девяти представителей серии (**I** – **IV**) переходить в мезоморфное состояние, характерное для $\mathcal{A}M$. Расчетные значения их MP (табл. 1) лежат в пределах граничных значений классификационного ряда: $K 2,0-8,5; K_c 1,0-2,6; K_p 0,2-0,7; K_s 0,25-1,0; K_{ar} 0,08-0,45; M_m 0,3-0,8; M_r 0,15-0,8$ (**5**) [1, 11]. Для 2,3,6,7,10,11-гекса(дигидрохолата)трифенилена (**III**, **1B**) установлен равновероятный прогноз как наличия, так и отсутствия мезоморфизма.

Далее, для тех соединений, у которых по прогнозу следует ожидать проявления мезоморфизма, по уравнениям (1) – (3) (рис. 2) были рассчитаны новые MP, которые позволяют в классе $\mathcal{M}M$ выявлять мезогены, способные формировать хиральные мезофазы (табл. 2). Из данных табл. 2 следует, что положительный прогноз по хиральному типу мезоморфизма наблюдается только для одного производного трифенилена с абиетиновой кислотой (III, 2a). В двух случаях, для соединений III, 1в и III, 26, прогноз отрицательный. Для остальных семи анилидов наблюдается равновероятный прогноз наличия или отсутствия хирального мезоморфизма.

Таблица 1

Соединение	Е, Ккал/моль	K _c	K	Kp	Kar	M _m	<i>M</i> _r	P _{Col+N}
Ι	39,34	1,00	5,22	0,35	0,141	0,43	0,21	+
II	46,25	1,00	4,37	0,39	0,192	0,44	0,29	+
III, 1a	89,14	1,00	3,34	0,63	0,213	0,50	0,25	+
16	281,07	1,00	2,45	0,55	0,378	0,32	0,16	+
1в	356,85	1,00	3,32	0,42	0,306	0,24	0,12	±
III, 2a	119,57	1,10	2,64	0,48	0,260	0,42	0,25	+
26	87,96	1,05	2,56	0,47	0,244	0,46	0,27	+
2в	130,51	1,20	3,05	0,37	0,187	0,38	0,22	+
III, 3	170,31	1,10	4,02	0,36	0,245	0,30	0,18	+
IV*	118,05	1,39	2,98	0,79	0,340	0,66	0,38	+
IV**	133,43	2,28	2,16	1,16	0,127	0,66	0,38	_

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений (I – IV)

Π	пимечание.	$\mathbf{P}_{C,U,N} = \Pi$	погноз ('о <mark>l-</mark> и I	N- мезомої	офизма.	$IV^* - u$	ис и 🕻	/ I ** _ m	<i>панс</i> -конд	ормании
11	римсчинис. 1	$Col+N = \Pi$	por nos c	/ UI - H I		<i>σ</i> φnoma,	1 V 4		1 11	pane-kong	лормации.

Для проверки результатов прогноза мезоморфизма (общего или хирального), из серии I – IV было выбрано пять производных трифенилена (III, 2a – 2в; III, 3; IV), которые синтезированы нами по схеме 1.

Таблица 2

Соединение	K _{chc}	K _{ch.l}	K _{ch.p}	P _{Ch}
Ι	1,00′	0,27	0,69	±
II	0,67′	0,27	0,67	±
III, 1a	1,00′	0,27	0,69	±
16	2,00	0,055′	0,14′	±
1в	3,00	0,11	0,29	_
III, 2a	0,29′	0,05′	0,13′	+
26	0,14	0,23	0,66	_
2в	0,43′	0,21	0,29	±
III, 3 [#]	0,75′	0,36	0,75	±
IV	0,14	0,045′	0,39	±

Данные по прогнозу хирального мезоморфизма

Примечание: [#] – Параметры рассчитаны с учетом 3-х хиральных центров в одном из радикалов дегидрохолевой к-ты. ′ – параметр, величина которого входит в граничные значения ряда (4).

52



<u>Стадии синтеза</u>: 1 – алкилирования AlkJ, KF: КОН, ДМФА, МФК; 2 – тримеризации: *n*-хлоранил, 81 % (вес.) H₂SO₄, гексан, МФК, t = 25 °C, 5–7 суток; 3 – нитрования: HNO₃, CH₃COOH (1 : 7.5), диэтиловый эфир, 20 мин.; 4, 4′ – восстановления: Sn, CH₃COOH, CH₂Cl₂, $\tau = 15$ ч.; 5, 5′ – ацилирования соответствующими кислотами, CH₂Cl₂, TЭА, ДЦК, ДМАП, 5 – 7 ч., t = 25 – 30 °C. <u>Очистка</u>: Колоночная хроматография на SiO₂ или Al₂O₃ из смеси органических растворителей: гексан, этилацетат, хлористый метилен, CCl₄, градиентное элюирование, перекристаллизация из этанола, смеси этанол+бензол.

Пример подробной методики синтеза и очистки одного из анилидов 1-амино-2,3,6,7,10,11-гексагептилокситрифенилена (стадии 5,5') приведен в конце статьи. Вещества имеют бежево-розоватый цвет. Индивидуальность целевых продуктов после очистки подтверждена данными хроматографических исследований. Молекулярное строение анилидов (III,2а – в; III,3; IV) доказано с помощью элементного анализа (табл. 3), электронных спектров поглощения, ¹Н ЯМР- и ИК-спектроскопии (табл. 4, 5).

Мезоморфизм синтезированных соединений исследован с помощью термополяризационной оптической микроскопии (ПМА) (рис. 3) и дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) (табл. 6).

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄, δ, ppm, TMS)-**III, 2a**: 3,64; 3,65; 3,67; 3,69; 3,70 (m, 12H, Ar – CH₃); 4,99; 5,15; 5,30; 5,38 (s, 8H, Ar – CH₂); 5,56 (s, 1H, Ar – CH); 5,67; 5,79 (s, 4H, Ar – CH₂); 5,94 (s, 2H, Ar – CH); 6.07; 6,44 (s, 2H, Ar – CH); 8,57 (s, 1H, NHCO).

Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ, ppm, TMS)- **III, 26**: 0,98 (с., 21H, -CH₃); 1,34 (м., 14H, -<u>CH₂</u>-CH₃); 1,56 (т., 48H, Alk-CH₂-); 1,92 (м., 6H, -<u>CH₂</u>-CH-); 2,05 (д., 2H, C-H); 4,13 (м., 2H, CO-CH₂-Alk); 4,21 (м., 12H, O-CH₂-Alk); 7,37 (с., 1H, Ph-H); 7,78 (с., 1H, Ph-H); 7,794 (с., 1H, Ph-H); 7,827 (с., 1H, Ph-H); 8,81 (с., 1H, NHCO)

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄, δ, ppm, TMS)- **III, 2в:** 3,65 (s, 2H, CO – CH₂); 4,02; 4,04; 4,07 (m, 3H, CO – CH); 7,05 (s, 1H, ArH); 7,37 (s, 1H, ArH); 7,41 (s, 1H, ArH); 7,45 (s, 1H, ArH); 8,52 (s, 1H, NHCO).

Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ, ppm, TMS)-**III, 3**: 0,71 (с., 24H, -CH₃, фрагмент дегидрохолевой кислоты); 0,91 (с., 18H, -CH₃); 1,25 (м., 4H, -<u>CH₂</u>-, фрагмент дегидрохолевой кислоты); 135 (м., 14H, -<u>CH₂</u>-CH₃); 1,56 (т., 36H, Alk-CH₂-); 1,92 (м., 12H, -<u>CH₂</u>-CH₂-); 4,21 (м., 12H, O-CH₂-Alk); 5,16 (с., 1H, -CH₂-<u>C-H</u>, фрагмент дегидрохолевой кислоты); 5,89 (кв., -<u>CH₂</u>-C-H, фрагмент дегидрохолевой кислоты); 7,37 (с., 1H, Ph-H); 7,75 (с., 3H, Ph-H); 7,70 (с., 3H, Ph-H); 7,79 (с., 3H, Ph-H); 7,83 (с., 3H, Ph-H); 8,81 (с., 2H, NHCO); 8,92 (с., 2H, Ph-H, фрагмент дегидрохолевой кислоты). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, ppm, TMS)-**IV**: 0,91 (с., 36H, -CH₃); 1,35 (м., 24H, -<u>CH₂</u>-CH₃); 1,55 (т., 48H, Alk-CH₂-); 1,94 (м., 24H, -<u>CH₂</u>-CH₂-O-); 4,14 (м., 24H, CO-<u>CH₂</u>-Alk); 4,22 (м., 4H, <u>H</u>-C-O<u>H</u>); 7,37 (с., 2H, Ph-H); 7,77 (с., 2H, Ph-H); 7,79 (с., 2H, Ph-H); 7,83 (с., 2H, Ph-H); 8,82 (с., 2H, NHCO).

Таблица 3

Соеди- нение	Брутто формула	MM	С, %, расчет.	С, %, опыт.	Н, %, расчет.	Н, %, опыт.	N, %, расчет.	N, %, опыт.
III, 2a	$C_{80}H_{123}O_7N$	1211,04	79,34	79,46	10,26	10,02	1,16	1,23
26	$C_{68}H_{109}O_7S_2N$	1116,72	73,13	73,11	9,86	10,53	1,25	1,56
2в	$C_{89}H_{129}O_{10}N$	1373,19	77,84	77,46	9,49	9,02	1,02	0,89
III, 3	$C_{110}H_{162}O_{14}N_2$	1736,47	76,08	76,61	9,42	10,09	1,61	1,44
IV	$C_{124}H_{196}O_{16}N_2$	1970,89	75,56	76,37	10,04	10,37	1,42	1,68

Данные элементного анализа анилидов (III, 2а – 2в; III, 3; IV)

Таблица 4

Электронные спек	ры поглощения анилидов	(III	, 2a –	2в;	Ш,	3;	IV)
------------------	------------------------	------	--------	-----	----	----	----	---

Соединение	λ ₁ , нм / lgε				
III, 2a	369 / 3,60	352 / 3,84	306 / 4,53	278 / 5,17	215 / 4,49
26	370 / 3.59	350 / 3,68	_	272 / 4,52	215 / 4,29
2в	369 / 3,77	351 / 3,95	306 / 4,57	278 / 5,24	213 / 4,25
III, 3	370 / 4,31	353 / 4,37	304 / 4,94	277 / 5,41	213 / 4,98
IV	371 / 3,96	354 / 4,01	305 / 4,54	277 / 4,95	215 / 4,47

Примечание: Спектры сняты в петролейном эфире.

Термомикроскопические наблюдения показали, что все пять анилидов трифенилена (III, 2a - IV) проявляют термотропный полимезоморфизм в области температур ниже 100° C (рис. 3, табл. 6). Мезофаза сохраняется до температур ниже – 44 °C (исключение анилид с абиетиновой кислотой – III, 2a).

Таблица 5

ИК- спектры поглощения анилидов (III, 2а – 2в; III, 3; IV)

Соеди- нение	v, -C=O, цикл. кетона	v, -C=O, анилида	v, -C=C- C=C-	v, -C=C-	δ-NH, область I амидн. полосы	δ-NH, область II амидн. полосы	δ -C–N, амин- вторич.	ν, δ CC(O)C
III, 2a	-	1750	1727	-	1650	1544	1262	-
26	-	1740	-	-	1650	1545	1263	-
2в	1771	-	-	1700	1650	1545	1262	1250
III, 3	1771	1733	-	1700	1650	1544	1261	1250
IV	-	1768	-	-	1652	1547	1262	

Примечание: табл. КВг, полосы поглощ. – см⁻¹, 1611, 1517, 1429 – скелетн. колеб. триф. остова.

Таблица б

Соединение	Cr	Col_{X_1}		Col _x	Co Co	ol _h		Ι
III, 2а , нагрев	• 9,3(-32,11)*	•	28,0	_		•	43,3(-0,99)	٠
охлаждение	• 9,4 (3,15)	•	27,7(2,73)) •	38,9(1,30)	•	41,7(35,58)	•
III, 26 , нагрев	• 13,5(29,3)	•	27,9	_		•	42,6	٠
охлаждение	• -43,7	•	-8,2	_		•	2,8 (16,8)	•
III, 2в , нагрев	• 5,4(1,75)	_		_		•	37,3 (38,64)	•
охлаждение	• -50,2(-0,73)	•	6,9 (1,67) –		•	18,9(-29,97)	•
III, 3 , нагрев	• 12,2	•	42,0(24,1)	_		•	59,6	٠
охлаждение	• -60,6(-0,48)	• •	-25,6	_		•	-4,7	•
IV, нагрев	• 13,2(10,8)	•	25,5	_		•	44,0(28,0)	٠
охлаждение	• -50,5 [#]	_		_		•	0,24 (-12,6)	٠

Температуры (Т, °С) и энтальпии (∆Н, Дж/г) фазовых переходов хиральных простых эфиров трифенилена (III, 2а – 2в; III, 3; IV) по данным ДСК

Примечание: ^{*} – в скобках приведены значения энтальпий фазовых переходов, [#] – стеклование.

Вблизи фазового перехода из изотропной жидкости в мезофазу в неполяризованном свете у всех образцов наблюдается рост типичных пальцеобразных доменов, характерных для колончатого гексагонального упорядочения (рис. 3, e). Кроме того, вблизи комнатной температуры при охлаждении образцов наблюдается рост доменов с поперечной штриховкой (рис. 3, δ , d) или рост концентрических окружностей на отдельных доменах (рис. 3, e, e, u), а также видно появление ячеистых текстур типа текстур Гранжана (рис. 3, e, e, u), а также видно появление и ферроэлектрические фазы [25, 42]. Отсутствие смешиваемости образцов **III**, **2a** – **IV** с элаидатом холестерина – хиральным нематическим жидким кристаллом или хиральным смектиком тетрафталиден-*бис*-[2-метилбутиловым эфиром]-*n*-аминокоричной кислоты (SmC*) также свидетельствует в пользу формирования ими хиральной **Col**- надмолекулярной структуры.

В табл. 7 приведены температурные интервалы существования мезофаз и сравнительные данные по прогнозу и эксперименту у производных трифенилена (III, 2 – IV). Из данных табл. 7 следует, что наибольший интервал существования мезофазы, в том числе и хиральной, наблюдается у анилида трифенилена с дегидрохолевой кислотой. Причем более благоприятным для ее формирования является наличие только одного фрагмента дегидрохолевой кислоты, присоединенного к трифениленовому остову (табл. 7, строка 3). Но максимальная термостабильность мезофазы III, 3 достигается при введении двух остатков дегидрохолевой кислоты, при этом в цикле охлаждения образцы III, 3 по сравнению с остальными существенно переохлаждаются (> 60 °C). Проявление хирального мезоморфизма в более широком температурном диапазоне у III, 2 по сравнению с остальными анилидами мы связываем с наличием у остатка дегидрохолевой кислоты большего количества хиральных центров в одном заместителе и присутствие в нем нескольких полярных групп наряду с максимальным нарушением симметрии молекулы в целом.



Рис. 3. Текстуры образцов хиральных производных трифенилена с абиетиновой - **III, 2a** (a - b); липоевой - **III, 26** (3); дегидрохолевой - **III, 26** (z - e), **III, 3** (ж) и d-винной - **IV** (*u*) кислотами, увеличение 200, ↑ – нагрев, ↓ – охлаждение, николи скрещены (a - b, d - u), николи параллельны (*z*):

- a цветочная; б, ∂ рост доменов с поперечной штриховкой;
- в, е, и рост концентрических окружностей на отдельных доменах;
- *г* пальцеобразные домены Col_h-мезофазы; *з* текстура отпечатков пальцев; *ж* ячеистая

Таблица 7

Соединение	$\Delta T_{Col^{Ch}}$	ΔT_{Colx}	ΔT_{Colh}	ΔТ _{общ.}	Po/Pch	∂_o/∂_{Ch}
III, 2а , нагрев	19	_	15	34	+ / +	+ / +
охлаждение	19	11	3	33		
III, 26 , нагрев	14	—	15	29	+ / -	+ / +
охлаждение	36	_	11	41		
III, 2в , нагрев	32	_	18	50	+ / ±	+ / +
охлаждение	57	_	12	69		
III, 3 , нагрев	30	_	18	48	+ / ±	+ / +
охлаждение	21	_	40	56		
IV, нагрев	13	_	18	31	+ / ±	+ / +
охлаждение	46	_	5,2	51		

Температурные интервалы существования мезофаз и сравнительные данные по прогнозу и эксперименту у производных трифенилена (III, 2 – IV)

Экспериментальная часть

Методика расчета *MP*, анализ и прогноз по ним мезоморфизма аналогичны приведенным в [1, 11]. Проверку результатов прогноза осуществляли экспериментально синтезом производных трифенилена (**III**, **2** – **IV**) и исследованием их мезоморфизма с помощью термополяризационной микроскопии (микроскоп МИН-8 с нагревательным столиком оригинальной конструкции).

Фазовое состояние анализировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZCH DSC 204 F1, материал капсулы A1, масса образца ≈ 20 мг, нагрев в атмосфере азота от –110 до 100 °C, скорость нагрева 10 °C/мин.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Cary-100 фирмы Varian в прямоугольных кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Спектры пропускания в ИК-области снимали в таблетках КВг на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP. Спектры ЯМР ¹Н регистрировали на приборе Bruker AC-200 (200,13 МГц), растворитель – CCl₄ или CDCl₃.

Методики синтеза 2,3,6,7,10,11-гекса(гептилокси)трифенилена (Vв), 1-нитро-2,3,6,7,10,11-гекса(гептилокси)трифенилена (Vг), 1,5-динитро-2,3,6,7,10,11-гекса(гептилокси)трифенилена (Vг'), 1-амино-2,3,6,7,10,11-гекса(гептилокси)трифенилена (Vд) и 1,5-диамино-2,3,6,7,10,11-гекса(гептилокси)трифенилена (Vд') приведены в [11].

Анилид абиетиновой кислоты 1-амино-2,3,6,7,10,11-гекса(гептилокси)трифенилена (III, 26). Раствор, содержащий 0,17 г (0,55 ммоль) абиетиновой кислоты, 0,5 г (0,54 ммоль) (IVв), 0,25 г (1,2 ммоль) дициклогексилкарбодиимида и 0,15 г (1,2 ммоль) ДМАП в 17 мл сухого хлористого метилена, перемешивают магнитной мешалкой в течение семи часов при комнатной температуре. Конечный продукт выделяют добавлением к реакционной массе трехкратного избытка метанола. При этом выпадает светло-коричневый осадок (0,62 г). Его промывают спиртом, высушивают, затем хроматографируют на силикагеле 5/40 из смеси гексан : этилацетат 50 : 1. Растворитель отгоняют под вакуумом и получают конечный продукт бежевого цвета в количестве 0,58 г, растворимый в гексане, хлороформе, ацетоне, этилацетате.

Аналогичным методом получены остальные производные трифенилена с хиральными кислотами.

Выводы

Осуществлен молекулярный дизайн 10 новых эфиров трифенилена с хиральными фрагментами и выполнен прогноз колончатого и хирального типов мезоморфизма.

Установлено, что по результатам прогноза все соединения способны проявлять **Col**-мезоморфизм, тогда как у 8 производных трифенилена из десяти хиральный мезоморфизм прогнозируется как равновероятный. Синтез и исследование мезоморфизма пяти представителей исследуемой серии полностью подтвердили результаты прогноза по **Col**-мезоморфизму и только частично, с вероятностью 50 – 60 %, – по хиральному мезоморфизму. Все синтезированные эфиры обнаруживают вблизи комнатных температур колончатые геликоидальные структуры, которые сохраняются и в низкотемпературной области. Установлено, что наличие нескольких хиральных центров в одном заместителе и присутствие в нем нескольких полярных групп наряду с максимальным нарушением симметрии молекулы в целом, благоприятствует проявлению хирального мезоморфизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00881).

Список литературы

- 1. *Акопова О. Б. //* Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2. С. 47 59.
- 2. Vera F., Serrano J. L., Sierra T. // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. P. 781 796.
- 3. Adam D., Schuhmacher P., Simmerer J. et al. // Nature (Lett.). 1994. Vol. 371. P. 141 143.
- 4. Livolant F., Bouligand Y. // J. Phys. 1986. Vol. 47. P. 1813 1827.
- 5. Livolant F., Leforestier A. // Biophys. J. 2000. Vol. 78. №. 5. P. 2716 2729.
- Pappalardo M., Milardi D., La Rosa C. et al. // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 390. P. 511 -516.
- 7. Berardi R., Orlandi S., Zannoni C. // Liq. Cryst. 2005. Vol. 32. № 11/12. P. 1427 1436.
- 8. Orlandi S., Muccioli L., Ricci M. et al. // Chem. Centr. J. 2007. Vol. 1. № 15. P. 1 13.
- 9. Шестакова Р. Г., Просочкина Т. Р., Токунова Э. Ф. и др. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 648–653.
- 10. Потемкин В. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 1998. 20 с.
- 11. Акопова О. Б. Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с.
- 12. Malthete J., Destrade C., Tinh N. H., Jacques J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 64 (Lett.). P. 233 238.
- 13. Langner M., Praefcke K., Krüerke D., Heppke G. // J. Mater. Chem. 1995. Vol. 5. № 4. P. 693 699.
- 14. Krüerke D., Kitzerow H. S., Heppke G., Vill V. // Berichte der Bunsen-Gesellschaft (Germany). 1993. Bd 97. S. 1371 1375.
- 15. Van Nostrum C. F., Bosman A. W. et al. // J. Chem. Soc. Commun. 1993. № 3. P. 1120 1122.
- Thordarson P., Nolte R. J. M., Rowan A. E. // The Porphyrin Handbook / ed. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. Elsevier Science (USA), 2003. Chapter 18. P. 281 – 300.
- 17. Bock H. Chirality in Liquid Crystals. Springer: New York, 2001. P. 355 374.
- 18. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
- 19. *Fischbach I.* Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften. Mainz, 2003. 220 s.
- 20. Praefcke K., Singer D., Eckert A. // Liq. Cryst. 1994. Vol. 16. P. 53 65.
- 21. Schoot P., Michels M. A. J., Brunsveld L. et al. // Langmuir. 2000. Vol. 16. № 26. P. 10076 – 10083.
- 22. Laschat S., Baro A., Steinke N. et al. // Angev. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 4832 4887.
- 23. Fontes E., Heiney P. A., de Jeu W. H. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 1202 1208.
- 24. Cammidge A. N., Gopee H. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 2773 2783.
- 25. Pisula W., Kastler M., Wasserfallen D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 8074 8075.
- 26. Destrade C., Tinh N. H., Malthête J., Jacques J. // Phys. Lett. 1980. Vol. 79 A. № 2/3. P. 189-192.
- 27. Scherowsky G., Chen X. H. // J. Mater. Chem. 1995. Vol. 5. № 3. P. 417 421.
- 28. Pucci D., Barberio G., Bellusci A. et al. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 6738.
- 29. Usol'tseva N., Praefcke K., Blunk D. // Proceed. of SPIE. 1997. Vol. 3319. P. 319 325.
- 30. Usol'tseva N., Praefcke K., Singer D., Gundogan B. // Liq. Cryst. 1994. Vol. 16. № 4. P. 617 623.

Поступила в редакцию 16.03.2010 г.