

УДК 547:304.2:386; 532.783

В. В. Эсенбаева¹, А. И. Смирнова², Н. В. Усольцева², Л. П. Юнникова¹, Т. А. Акентьева¹

**СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФИЗМ
N-ФЕНИЛМЕТИЛЕН-4-(7-ЦИКЛОГЕПТА-1,3,5-ТРИЕНИЛ)АНИЛИНОВ**

¹ Пермская государственная сельскохозяйственная академия им. акад. Д. Н. Прянишникова
ул. Петропавловская, д. 23, 614000 Пермь, Россия. E-mail: yunnikova@yahoo.com

² НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

*С целью изучения влияния вариации концевой циклического заместителя на мезоморфные свойства каламитных мезогенов ряда азометинов синтезировано шесть новых соединений, в том числе три представителя гомологического ряда *p*-алкоксизамещенных N-фенилметилена-4-(циклогепта-1,3,5-триенил)анилина, одно соединение с 3,5-диметокси-замещением и соединение с симметричным терминальным замещением циклогептатриеновыми фрагментами; исследован их мезоморфизм. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР ¹H-спектроскопии и масс-спектрометрии. Монокристалл одного из соединений использован для выполнения рентгеноструктурного анализа. Мезоморфные свойства изучены методами оптической поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что из шести синтезированных соединений четыре обладают мезоморфными свойствами. Проведен сравнительный анализ мезоморфизма синтезированных соединений с изученными ранее аналогами, содержащими другие терминальные циклические фрагменты. Установлено, что замена фенильного или циклогептильного фрагмента на циклогептатриеновый приводит к значительному изменению мезоморфных свойств.*

Ключевые слова: синтез, мезоморфные свойства, каламитные мезогены, азометины, N-фенилметилена-4-(циклогепта-1,3,5-триенил)анилины.

V. V. Esenbaeva¹, A. I. Smirnova², N. V. Usol'tseva², L. P. Yunnikova¹, T. A. Akent'eva¹

**SYNTHESIS AND MESOMORPHISM
OF N-PHENYLMETHYLENE-4-(7-CYCLOHEPTA-1,3,5-TRIENYL)ANILINES**

¹ Pryanishnikov Perm State Agricultural Academy,
Petropavlovskaya str., 23, 614000 Perm, Russia. E-mail: yunnikova@yahoo.com

² Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University
Ermak str., 37/7, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

*To study the effect of variation of the terminal cyclic substituent on mesomorphic properties of calamitic azomethines mesogens six new compounds, including three homologues of *p*-alkoxy-substituted N-phenylmethylene-4-(cyclohepta-1,3,5-trienyl)aniline, one compound with 3,5-dimethoxy substitution and a compound with symmetrical terminal substitution by cycloheptatrienyl fragments were synthesized. The obtained compounds were characterized by elemental analysis, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry. The single crystal of one of the compounds was used to perform X-ray analysis. Mesomorphic properties were studied by optical polarization thermomicroscopy and differential scanning calorimetry. It was shown that four of the six synthesized compounds possess mesomorphic properties. A comparative analysis of mesomorphism of the synthesized compounds with previously studied analogues containing other terminal cyclic moieties was performed. It was found that the substitution of the phenyl or cycloheptyl fragments by the cycloheptatrienyl fragment leads to a significant change of mesomorphic properties.*

Key words: synthesis, mesomorphic properties, calamitic mesogens, azomethines, N-arylmethyl-4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl)anilines.

Введение

Проявление стерического эффекта заместителей в формировании мезофаз каламитными молекулами является одним из ключевых вопросов при исследовании фундаментальных проблем взаимосвязи между их химическим строением, надмолекулярной организацией и свойствами [1–3]. При всем многообразии терминальных заместителей, для каламитных мезогенов оказался не полностью исследован вопрос влияния типа циклического заместителя у азометинов: замены фенильного или циклогексанового фрагментов на другие типы, например циклогептатриеновый.

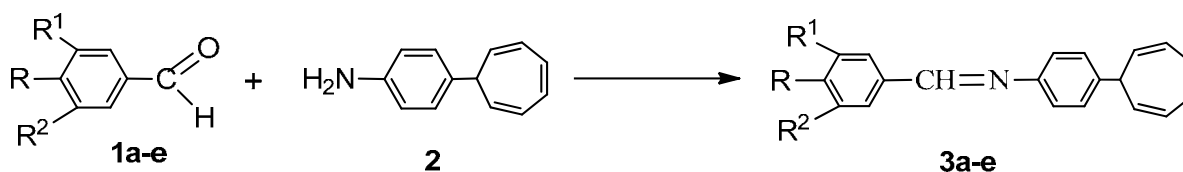
В последние годы для синтеза стал доступен 4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин [4], что сделало реальным исследование биологической активности и жидкокристаллических свойств ариламинов [5] и азометинов, содержащих этот семичленный заместитель. Наряду с теоретической значимостью данного вопроса, несомненный

интерес представляет изучение биологической активности этих соединений, поскольку химически родственные с данным заместителем растительные и синтетические тропоноиды обладают антибактериальной и антигрибковой активностью [4].

В связи с вышеизложенным мы поставили задачи: 1) синтезировать ряд новых представителей азометинов, содержащих концевой циклогептатриенильный фрагмент, 2) изучить их мезоморфизм, 3) сопоставить полученные результаты с данными по жидкокристаллическим свойствам соединений-аналогов, имеющих в качестве терминального заместителя другие циклические фрагменты.

Экспериментальная часть

Для синтеза целевых продуктов изучено взаимодействие альдегидов **1a-e** с 4-(7-(циклогепта-1,3,5-триенил)анилином **2**. Получены замещенные N-фенилметил-4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилины **3a-e** (схема 1).



- a R=H, R¹=R²=OCH₃;
 b R=OPh, R¹=R²=H;
 c R=OC₃H₇, R¹=R²=H;
 d R=OC₅H₁₁, R¹=R²=H;
 e R=OC₁₀H₂₁, R¹=R²=H.

Схема 1

Взаимодействием *n*-фталевого альдегида **4** с 4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилином **2** получен *n*-фталиден-бис-[4-(7-циклогепта-1,3,5-

триенилфенилимин)] **5**, содержащий в своем составе два циклогептатриеновых фрагмента (схема 2).

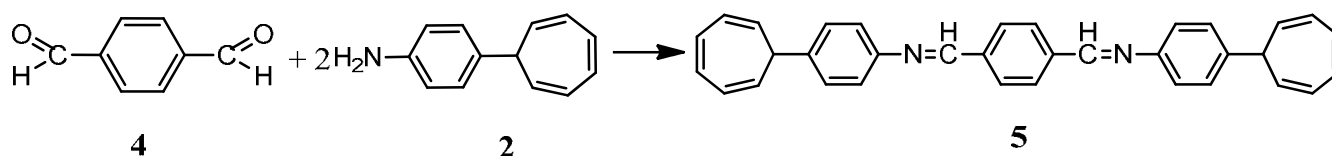


Схема 2

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе *Mercury 300* (300 МГц) (фирма *Varian, USA*), внутренний стандарт – ГМДС. Масс-спектры зарегистрированы в Институте органического синтеза УрО РАН на квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре сверхвысокого разрешения *maXis Impact HD Bruker Daltonik GmbH* в режиме регистрации положительных ионов в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (APCI). Съемку проводили при параметрах масс-спектрометра, заданных по умолчанию, в диапазоне массовых чисел 80–1400 Д для растворов соединений в ацетонитриле при шприцевом вводе со скоростью подачи 500 мкл/мин или на хромато-масс-спектрометре *Agilent Technologies 6890N/5975B* (фирма *Agilent Technologies, USA*), колонка HP – 5 ms (30 м x 0,25 мм, 0,25 μm).

Элементный анализ проведен на анализаторе углерода, водорода, азота и серы *CHNS-932 (LECO Corporation, USA)*.

Для рентгеноструктурного анализа использован кристалл соединения N-3,5-диметоксифенилметил-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилина (**3a**) желтого цвета размерами 0,55×0,40×0,32 мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа $P2_1/c$: $a = 20,219$ (4), $b = 6,1084$ (14), $c = 14,724$ (3) Å, $\beta = 94,848$ (16)°, $V = 1812,0$ (6) Å³, $d_{\text{выч}} = 1,215$, $\mu = 0,077$ мм⁻¹, $C_{22}H_{21}NO_2$, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 8354 отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре *Xcalibur R* с двухкоординатным CCD-детектором по стандартной методике (ω -сканирование, шаг сканирования 1°) [6] при температуре 295 К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма *SCALE3 ABSPACK* [7]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами. Решение и уточнение структуры проведено с использованием программного пакета *SHELX97* [8]. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0,0570$, $wR_2 = 0,1387$ (для 3008 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,0809$, $wR_2 = 0,1529$ (для всех 4226 независимых отражений), $R_{\text{int}} = 0,0203$, $S = 1,023$.

Мезоморфные свойства синтезированных соединений изучены методами оптической поляризационной микроскопии (микроскоп «*Leitz LaborLux 12 Pol*», оснащенный термосистемой фирмы «*Mettler FP-82*», предельная температура нагревания 300 °С; микрофотографии текстур были получены с помощью автоматической микрофотокамеры *Digital Camera for Microscope DCM800, 8 Mpixels*) и дифференциальной сканирующей калориметрии (*DSC 200 PC/1/M/H Phox* фирмы *Netzsch*).

N-3,5-Диметоксифенилметил-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин (**3a**)

К 0,18 г (1 ммоль) 4-(7-(циклогепта-1,3,5-триенил)анилина (**2**)) добавили 4 мл гексана и 0,32 г (2 ммоль) 3,5-диметоксibenзальдегида (**1a**), смесь нагрели до полного растворения компонентов, охладили, выпавшее желтое масло перекристаллизовали из гексана. Продукт – желтые кристаллы с $T_{\text{пл}} = 67\text{--}69$ °С. Выход: 0,27 г (84 %).

ЯМР ^1H -спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 2,80 (1H, т, $J_{1,2} = 5,4$; $J_{2,3} = 5,4$; C^7H в C_7H_7); 3,28 (6H, с, 2OCH_3); 5,29–5,34 (2H, д.д., $J = 7,2$; $\text{C}^{1,6}\text{H}$ в C_7H_7); 6,06–6,11 (2H, м, $\text{C}^{2,5}\text{H}$ в C_7H_7); 6,51–6,56 (3H, м, $\text{C}^{3,4}\text{H}$ в $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{para-C}_6\text{H}_4\text{-CH}$); 6,60 (2H, т, $J = 2,4$, *ortho-C}_6\text{H}_4\text{-CH}); 7,01–7,19 (4H, м, 4H $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$); 8,14 (1H, с, CH=N).*

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 331 [$\text{M}]^+$ (100), 194 (4), 167 (50), 164(4), 91 (4).

Строение и состав соединения **3a** были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа (см. раздел «Обсуждение результатов»).

N-4-Феноксифенилметил-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин (**3b**)

К 0,18 г (1 ммоль) 4-(7-(циклогепта-1,3,5-триенил)анилина (**2**)) добавили 3 мл этилового спирта и 0,20 г (1 ммоль) 4-феноксibenзальдегида (**1b**), смесь нагрели до полного растворения компонентов, охладили, выпавший осадок отделили и перекристаллизовали из этанола. Продукт – белые кристаллы с $T_{\text{пл}} = 110$ °С. Выход: 0,25 г (90 %).

ЯМР ^1H -спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 2,82 (1H, т, $J = 5,4$; C^7H в C_7H_7); 5,31–5,36 (2H, д.д., $J = 7,2$; $\text{C}^{1,6}\text{H}$ в C_7H_7); 6,07–6,10 (2H, м, $\text{C}^{2,5}\text{H}$ в C_7H_7); 6,55 (2H, т, $J = 2,7$; $\text{C}^{3,4}\text{H}$ в C_7H_7); 6,79–6,88 (9H, м, *meta-C}_6\text{H}_4\text{-CH} + \text{C}_6\text{H}_4\text{-N} + \text{ortho-, para-C}_6\text{H}_5\text{-O}); 6,98 (2H, т, $J_{1,2} = 7,2$; $J_{2,3} = 8,1$, *meta-C}_6\text{H}_5\text{-O}); 7,71 (2H, д, $J = 8,4$; *ortho-C}_6\text{H}_4\text{-CH}); 8,11 (1H, с, CH=N). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 363 [$\text{M}]^+$ (100), 286 (64), 167 (79), 165(46), 91 (4), 77(15).***

Элементный анализ: найдено, %: С, 85,44; Н, 5,79; N, 3,84. Вычислено, %: С, 85,92; Н, 5,82; N, 3,85. $C_{26}H_{21}NO$.

Соединения **3с-е** получены аналогично методу для соединения **3б**.

N-4-Пропоксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин (3с)

Продукт – белые кристаллы с $T_{пл} = 109–110$ °С. Выход: 0,29 г (88 %).

ЯМР ¹H-спектр (CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 1,04 (3H, т, J_{1,2} = 7,2; J_{2,3} = 7,5, CH₃); 2,73 (1H, т, J_{1,2} = 5,1; J_{2,3} = 5,1; C⁷H в C₇H₇); 3,97 (2H, т, J_{1,2} = 6,6; J_{2,3} = 6,6; CH₂-O); 5,40–5,45 (2H, м, C^{1,6}H в C₇H₇); 6,24–6,27 (2H, м, C^{2,5}H в C₇H₇); 6,74 (2H, т, J_{1,2} = 3,0; J_{2,3} = 3,0; C^{3,4}H в C₇H₇); 6,96 (2H, д, J = 8,4; *мета*-C₆H₄-CH); 7,20 (2H, д, J = 7,8, *орто*-C₆H₄-N); 7,36 (2H, д, J = 8,4, *мета*-C₆H₄-N); 7,82 (2H, д, J = 8,7, *орто*-C₆H₄-CH); 8,39 (1H, с, CH=N). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}%): 329 [M]⁺ (98), 286 (64), 167 (100), 91 (8).

Элементный анализ: найдено, %: С, 83,32; Н, 6,88; N, 4,24. Вычислено, %: С, 83,85; Н, 7,04; N, 4,25. $C_{23}H_{23}NO$.

N-4-Амилоксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин (3д)

Продукт – белые кристаллы с $T_{пл} = 92–93$ °С. Выход: 0,32 г (91 %).

ЯМР ¹H-спектр (CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 0,94 (3H, т, J_{1,2} = 6,9, J_{2,3} = 7,2; CH₃); 1,33–1,59 (4H, м, 2CH₂); 1,76–1,86 (2H, м, CH₂); 2,73 (1H, т, J_{1,2} = 5,7; J_{2,3} = 5,4; C⁷H в C₇H₇); 3,99–4,04 (2H, м, CH₂-O); 5,41–5,45 (2H, д.д, C^{1,6}H в C₇H₇); 6,25–6,29 (2H, м, C^{2,5}H в C₇H₇); 6,75 (2H, т, J_{1,2} = 3,0; J_{2,3} = 2,7; C^{3,4}H в C₇H₇); 6,96 (2H, д, J = 8,7; *мета*-C₆H₄-CH); 7,22 (2H, т, J_{1,2} = 6,3; J_{2,3} = 8,1; *орто*-C₆H₄-N); 7,37 (2H, д, J = 8,4; *мета*-C₆H₄-N); 7,84 (2H, д, J = 8,4; *орто*-C₆H₄-CH); 8,40 (1H, с, CH=N).

Масс-спектр, m/z (I_{отн.}%): 357 [M]⁺ (74), 286 (55), 168 (14), 167 (100), 91 (11).

Элементный анализ: найдено, %: С, 83,99; Н, 7,50; N, 3,94. Вычислено, %: С, 83,99; Н, 7,61; N, 3,92. $C_{25}H_{27}NO$.

N-4-Децилоксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин (3е)

Продукт – белые кристаллы с $T_{пл} = 88–89$ °С. Выход: 0,76 г (89 %).

ЯМР ¹H-спектр (CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 0,8 (3H, т, J_{1,2} = 6,6; J_{2,3} = 6,3, CH₃); 1,27–1,46 (14H, м, 7CH₂);

1,75–1,84 (2H, м, CH₂); 2,73 (1H, т, J_{1,2} = 5,4; J_{2,3} = 5,1; C⁷H в C₇H₇); 4,01 (2H, т, J_{1,2} = 6,6; J_{2,3} = 6,3; CH₂-O); 5,41–5,45 (2H, м, C^{1,6}H в C₇H₇); 6,24–6,27 (2H, м, C^{2,5}H в C₇H₇); 6,74 (2H, т, J_{1,2} = 3,0; J_{2,3} = 2,7; C^{3,4}H в C₇H₇); 6,95 (2H, д, J = 8,4, *мета*-C₆H₄-CH); 7,20 (2H, д, J = 8,4; *орто*-C₆H₄-N); 7,36 (2H, д, J = 8,4; *мета*-C₆H₄-N); 7,84 (2H, д, J = 8,7; *орто*-C₆H₄-CH); 8,40 (1H, с, CH=N). Найдено: 428,2951 [M + H]⁺. $C_{30}H_{37}NO$. Вычислено для [C₃₀H₃₈NO]⁺ 428,6362.

N-Фталилиден-бис-[4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин] (5)

К 0,36 г (2 ммоль) 4-(7-(циклогепта-1,3,5-триенил)анилина (**2**)) добавили 3 мл бензола и 0,13 г (1 ммоль) фталевого альдегида (**4**), смесь нагрели до полного растворения компонентов, охладили, выпавший осадок отделили и перекристаллизовали из метилена хлористого. Продукт – желтые кристаллы с $T_{пл} = 246–247$ °С. Выход: 0,41 г (92 %).

ЯМР ¹H-спектр (CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 2,76 (2H, т, 2 C⁷H в C₇H₇); 5,42–5,47 (4H, д.д, J_{1,2} = 6,0; J_{2,3} = 5,7; 2 C^{1,6}H в C₇H₇); 6,27–6,29 (4H, м, 2 C^{2,5}H в C₇H₇); 6,76 (4H, т, 2 C^{3,4}H в C₇H₇); 7,25–7,43 (8H, м, 2 C₆H₄-N); 8,02 (4H, с, 2 C₆H₄); 8,56 (2H, с, 2 CH=N). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}%): 460 [M]⁺ (73), 194(4), 167(100), 102(12), 91(10).

Элементный анализ: найдено, %: С, 80,71; Н, 5,48; N, 5,61. Вычислено, %: С, 81,90; Н, 6,07; N, 5,24. $C_{34}H_{28}N_2$.

Обсуждение результатов

Проведенные поляризационно-микроскопические исследования показали, что гомологи **3а** и **3б** немезоморфны, гомологи **3с-е** проявляют только монотропный мезоморфизм, т.е. формируют мезофазу при охлаждении. При этом нечетные гомологи **с** и **д** формируют нематическую фазу, а четный гомолог **е** – нематическую и смектическую А-фазу (рис. 1, табл.). Обращает на себя внимание тот факт, что все гомологи в нематической фазе стремятся к гомеотропной ориентации и шлирен-текстура проявляется только при сдвиговой деформации.

Данные по мезоморфизму соединений **3с-е**, представленные в таблице, хорошо согласуются с результатами исследований этих образцов, полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2).

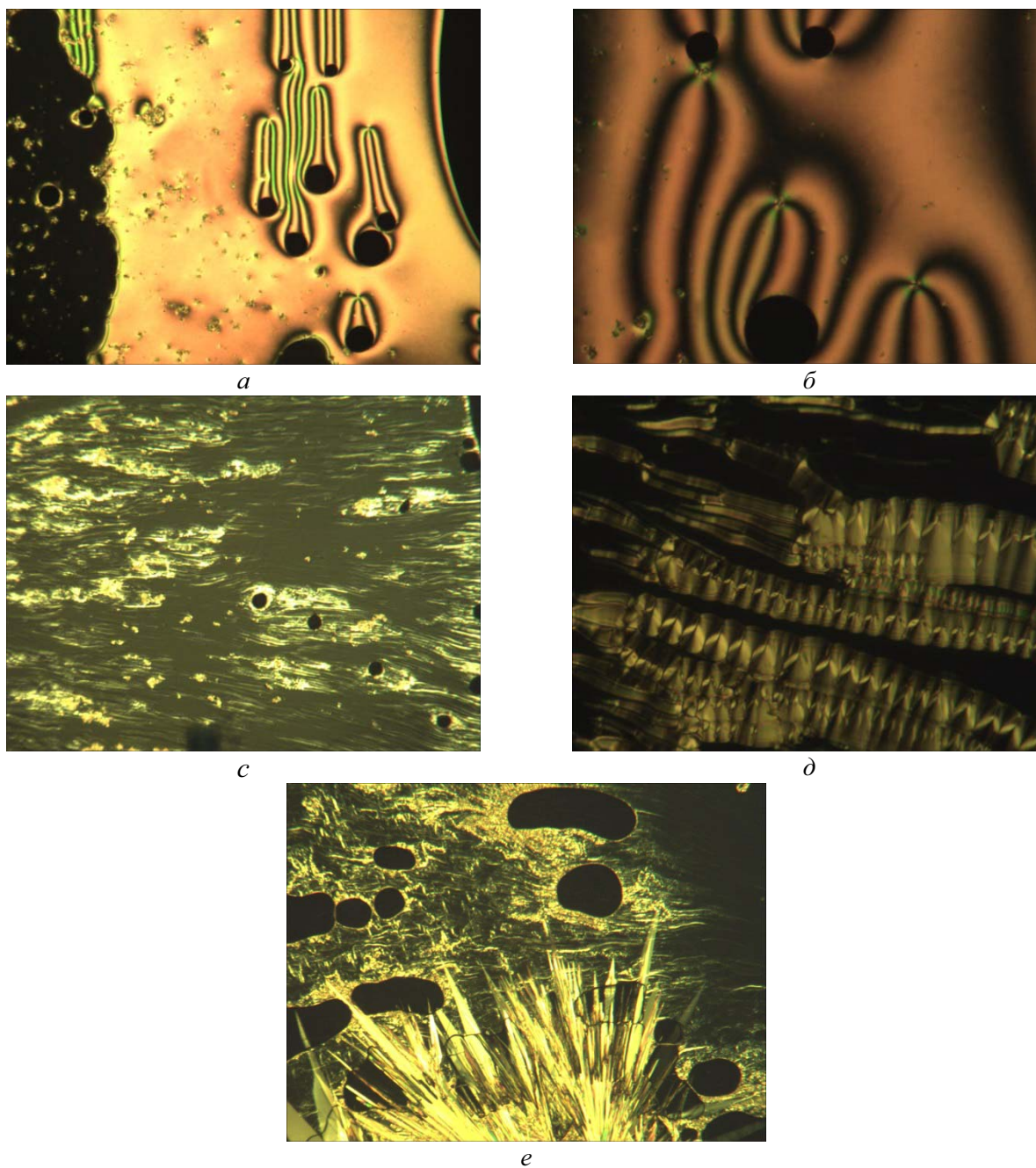


Рис. 1. Микрофотографии текстур термотропных мезофаз:
a – шпирен-текстура нематической фазы соединения **3e**, при охлаждении, $T = 94\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$ и *б* – $\times 250$;
с – миелиновые бороздки SmA фазы соединения **3e**, при охлаждении, $T = 88,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$ и *д* – $\times 250$;
е – двухфазный район кристаллическая фаза (внизу) – SmA-фаза (вверху) соединения **3с**,
 при охлаждении, $T = 88\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$

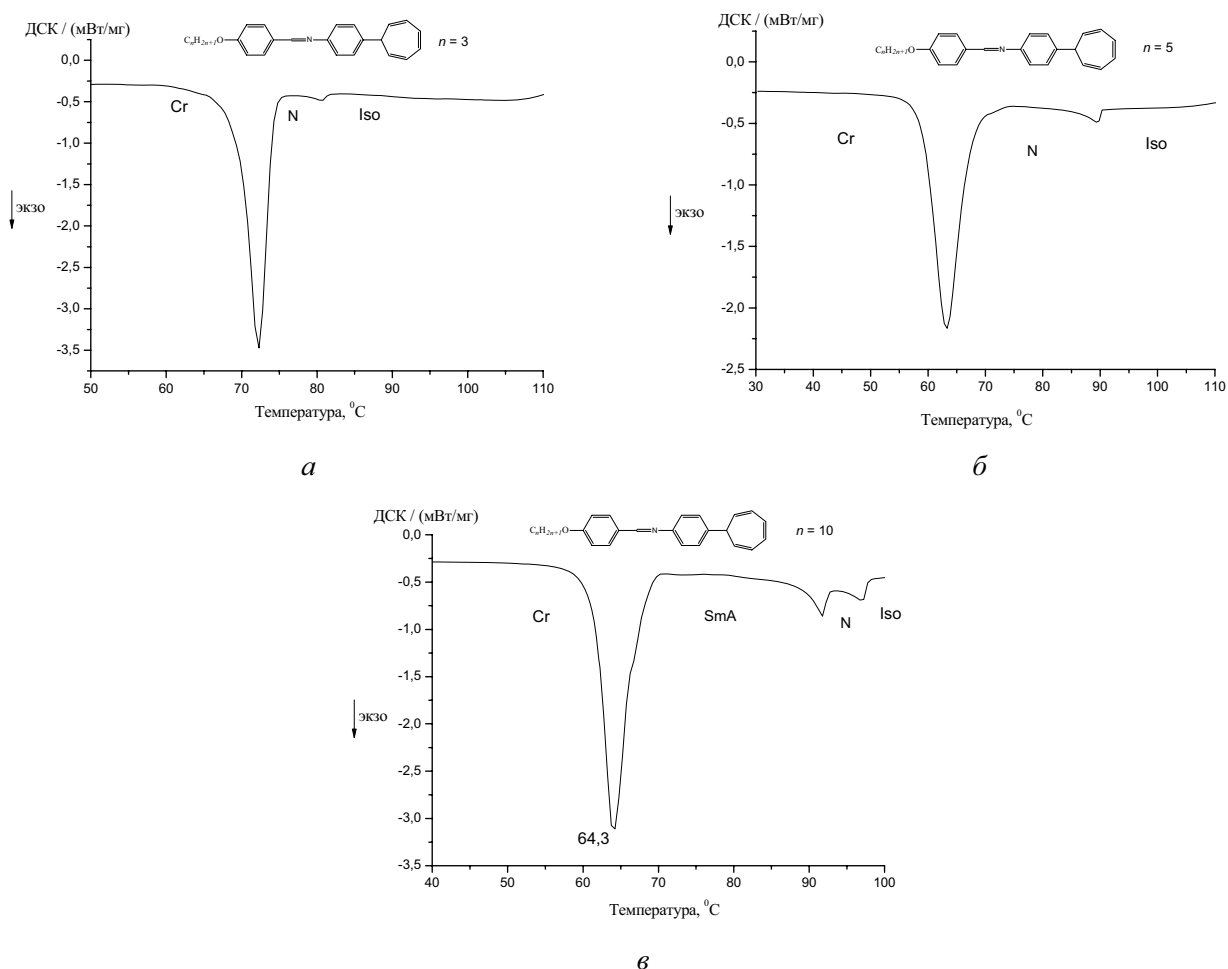
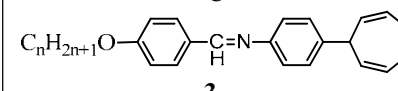
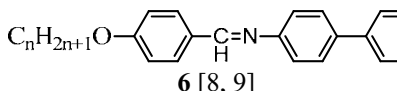
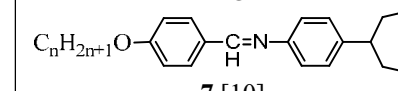


Рис. 2. Примеры кривых ДСК при охлаждении, скорость 10 °С/мин:
 а – соединение 3с (n = 3); б – 3д (n = 5); в – 3е (n = 10)

Термотропный мезоморфизм соединений 3, 6 и 7

| | Температуры фазовых переходов, °С  3 | Температуры фазовых переходов, °С  6 [8, 9] | Температуры фазовых переходов, °С  7 [10] |
|----------|---|--|--|
| с | Cr 109 Iso (Iso 82 N 75 Cr) ^а | Cr 156 N 168.5 Iso Рекрист. 145 | Cr 97.6 Iso (Iso 71.9 N ^б 73.5 Cr) |
| д | Cr 100 Iso (Iso 99 N 94 SmA 65 Cr) | Cr 137 N 167 Iso Рекрист. 107 | Cr 83.2 Iso (Iso 75.5 N 61 Cr) |
| е | Cr 99 Iso (Iso 97.8 N 92.7 SmA 70 Cr) | Cr 126 SmB 140 SmA 157 N 159 Iso Рекрист. 98 | Cr 76.8 N 83.7 Iso (Iso 83 N 73.1 SmA 66.3 SmC 54.6 SmG 52.5 Cr) |

^а в круглых скобках представлены данные при охлаждении

^б нематическая фаза наблюдается только в непокрытых покровным стеклом образцах

Cr – кристаллическая фаза, SmA – смектическая А фаза, N – нематическая фаза, Iso – изотропная жидкость

Сопоставление полученных результатов по мезоморфизму соединений типа **3** с изученными ранее [9–11] аналогами, содержащими терминальный фенильный (**6**) или циклогептильный (**7**) фрагменты, показывает, что введение в качестве терминального заместителя циклогептатриенового фрагмента существенно снижает потенциал к формированию жидкокристаллического состояния (табл.).

Изменение мезоморфных свойств соединений серии **3** по сравнению с гомологами аналогами **6** и **7** можно объяснить стерическим влиянием циклогептатриенового терминального заместителя. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, соединение N-3,5-диметоксифенилметил-4¹-(7-

циклогепта-1,3,5-триенил)анилин (**3a**) кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Длины связей и валентные углы в молекуле близки к стандартным для соответствующих атомов значениям. Циклогептатриеновый фрагмент находится в конформации *ванна* и развернут под углом 72,6° к фенильному заместителю. Фрагмент N¹=C⁹ лежит в плоскости диметоксифенильного заместителя и участвует в сопряжении с ним, на что указывает также укороченная одинарная связь C⁹-C¹ (1,464 Å). Кристалл молекулярный, без значимых специфических взаимодействий (водородных связей, C⁹⋯π, π⋯π и т.д.) (рис. 3).

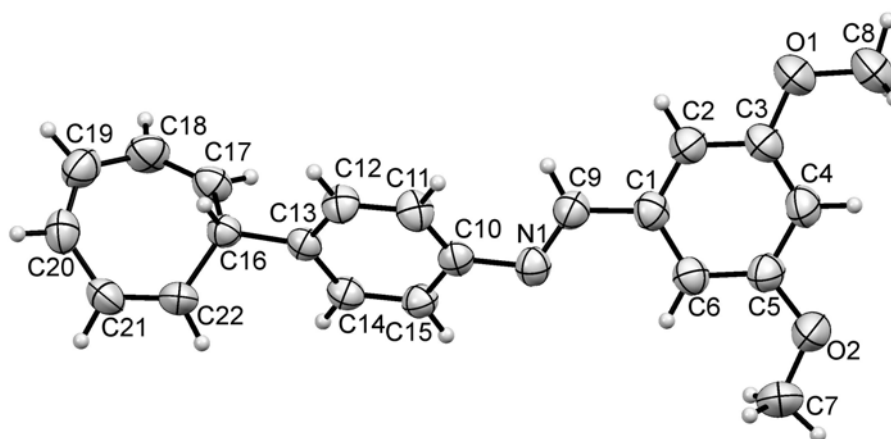


Рис. 3. Общий вид молекулы соединения (**3a**) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50 %-ной вероятностью

Более высокая температура нематико-изотропного перехода в случае гомологов серии **6**, содержащих фенильный терминальный заместитель, свидетельствует о большем π-электронном сопряжении фрагментов их молекулярного остова и усилении анизотропного дисперсионного взаимодействия молекул по сравнению с аналогами серий **3** и **7** [1]. При этом термостабильность кристаллической фазы соответствующих гомологов серии **3** выше, чем у соединения **7**, но ниже, чем у соединения **6**.

Ранее для азометинов серии **7**, содержащих гибкий терминальный семичленный циклический заместитель, было показано [11], что изменение его конформации может происходить только за счет увеличения ширины молекулы, что влечет неблагоприятную упаковку в мезофазе. Тем не менее гибкий терминальный фрагмент является

дополнительным фактором успешной микросегрегации [12]. Поэтому влияние на депрессию мезоморфизма у соединений серии **7** менее выражено по сравнению с синтезированными нами производными серии **3**. У последних жесткий циклогептатриеновый фрагмент должен значительно нарушать линейность и ширину молекулы, влияя на степень копланарности и анизотропию молекулярной поляризуемости [1].

Соединение **5**, содержащее два терминальных циклогептатриеновых фрагмента, переходит при нагревании из кристаллической фазы при 207 °С в нематическую (рис. 4) и разлагается без перехода в изотропную фазу при 250 °С. Это достаточно редкий случай формирования мезофазы каламитным соединением без алифатических терминальных заместителей.

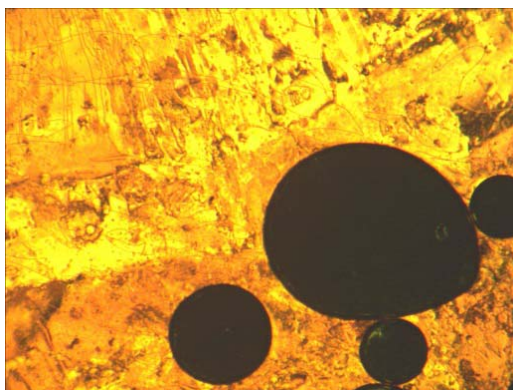


Рис. 4. Микрофотография текстуры нематической фазы соединения **5**, при нагреве, $T = 241\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$

Заключение

Впервые получены азометины ароматического ряда: N-арилметил-4-(7-циклогепта-1,3,5)триениланилины **3** и симметричный N-фталилиден-бис-[4-(7-циклогепта-1,3,5-триенилфенилимин)] **5**, содержащие в анилиновом фрагменте 1,3,5-циклогептатриеновый цикл.

Проведено исследование жидкокристаллических свойств полученных соединений и проанализировано влияние на мезоморфизм циклогептильного фрагмента в сравнении с аналогичными азометинами, содержащими в *пара*-положении анилинового кольца фенильный или циклогептильный фрагменты.

Установлено, что синтезированные азометины, содержащие в *пара*-положении альдегидного фрагмента пропокси-, амилокси- или децилокси-группы (**3с-е**) проявляют монотропный мезоморфизм. Термостабильность кристаллической фазы соединений **3с-е** занимает промежуточное положение по сравнению с аналогами **6** и **7**, содержащими фенильный и циклогептильный фрагменты, соответственно.

Симметрично замещенный N-фталилиден-бис-[4-(7-циклогепта-1,3,5-триенилфенилимин)] **5**, проявивший нематическую мезофазу, представляет собой редкий случай формирования мезофазы каламитным соединением без алифатических терминальных заместителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края (конкурс МИГ, 2014-2015).

Список литературы / References

1. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 470 с. ISBN 5-7692-0388-9 [Aver'yanov E. M. Stericheskie efekty zamestiteley i mезomorfizm (Steric effects of substituents and mesomorphism) Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2004. 470 p. ISBN 5-7692-0388-9 (in Russian)].
2. Аверьянов Е. М. Структурные и термодинамические следствия взаимодействия конформационных степеней свободы в нематической фазе // Журн. структ. хим. 2014. № 4. С. 641–647 [Aver'yanov E. M. Structural and thermodynamic consequences of the interaction of conformational degrees of freedom of azomethines in the nematic phase // J. Struct. Chem. 2014. Vol. 55, № 4, P. 605–611].
3. Hird M. Relationship between molecular structure and transition temperatures for calamitic structures // Physical properties of liquid crystals: nematics / ed. by D. Dunmur, A. Fukuda, G. Luckhurst. Published by INSPEC: London, UK. 2001. P. 3–16.
4. Патент № 2479571/C1 Россия. 4-(1-Циклогепта-2,4,6-триенил)анилин и его солянокислая соль, проявляющая антимикробную активность / Юнникова Л. П., Акентьева Т. А.; опублик. 20.04.13, Бюл. № 11 [Patent № 2479571/C1, Russia. 4-(1-Tsiklogepta-2,4,6-trienil)anilin i ego solyanokislaya sol', proyavlyayushchaya antimikrobnuyu aktivnost' (4-(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)aniline and its hydrochloride salt exhibiting antimicrobial activity) / Yunnikova L. P., Akent'eva T. A.; published 20.04.13, Bull. № 11 (in Russian)].
5. Юнникова Л. П., Акентьева Т. А., Эсенбаева В. В. Тропирование ариламинов и антимикробная активность 4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)-N-(1-циклогепта-2,4,6-триенил)анилина // Химико-фармацевтический журнал. 2015. Т. 49, № 4. С. 33–35 [Yunnikova L. P., Akent'eva T. A., Esenbaeva V. V. Tropilirovanie arilaminov i antimikrobnaya aktivnost' 4-(7-tsiklogepta-1,3,5-trienil)-N-(1-tsiklogepta-2,4,6-trienil)aniline (Tropilation of arylamines and antimicrobial activity of 4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl)-N-(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)aniline) // Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal. 2015. Vol. 49, № 4. P. 33–35 (in Russian)].
6. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis 171.NET).
7. Krieg B., Kuhn T. Liquid Crystalline 2,6-Disubstituted Cycloheptimidazoles // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. Vol. 145. P. 59–72.
8. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Acta Cryst. A. 2008. Vol. 64, Iss. 1. P. 112–122.

-
-
9. *Biering A., Demus D., Gray G.W., Sackmann H.* The Classification of the Liquid Crystalline Modifications in some Homologous Series // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1974. Vol. 28, № 3. P. 275–292.
 10. *Byron D. J., Keating D. A., O'Neil M. T., Wilson R. C., Goodby J. W., Gray G. W.* The Effect of the Reversal of the Central Schiff's Base Linkage on Liquid Crystal Properties: the 4-Phenylbenzylidene-4'-*n*-alkoxy-anilines and 4-(4'-*n*-Alkoxybenzylideneamino)-biphenyls // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1980. Vol. 58. P. 179–192.
 11. *Byron D. J., Matharu A. S., Rees M., Wilson R. C.* Properties of the Liquid Crystals Formed by Certain Azomethines Containing Terminal Cycloalkyl Ring Systems // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. Vol. 258. P. 217–228.
 12. *Tschierske C.* Micro-segregation, molecular shape and molecular topology – partner for the design of liquid crystalline materials complex mesophase morphologies // *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 11, № 1. P. 1–53.

Поступила в редакцию 5.05.2015 г.