

УДК 532.783+547

О. Б. Аكوпова, М. И. Ковалёва

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ДИСКОТИЧЕСКИХ МЕЗОГЕНОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: akopov@dsn.ru

В обзоре кратко рассмотрены современные тенденции в конструировании дискотических мезогенов, а также вопросы теоретических исследований по прогнозу мезоморфизма преимущественно дископодобных соединений разнообразного строения, в том числе звездообразных. Анализируется применимость метода прогнозирования мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов (ДМ), к звездообразным ДМ. Основная часть обзора посвящена анализу методов синтеза гетероциклических звездообразных дискотических мезогенов: трехлучевых, типа квадрата и усеченного треугольника, поскольку они имеют наибольшие перспективы практического применения. Методы синтеза и влияние строения соединений на проявление мезоморфизма анализируется по мере увеличения числа гетероатомов в молекуле: пиридины, пиримидины, пиразины, пирролы, тиофены, карбазолы, порфирины, фталоцианины, имидазолы, оксадиазолы, триазолы, триазины, триазол-триазины, смешанные структуры и их аналоги.

Ключевые слова: звездообразные дискотические мезогены, гетероциклические соединения, молекулярный дизайн, прогноз мезоморфизма, молекулярные параметры, синтез, мезоморфные свойства, применение.

О. В. Akopova, M. I. Kovaleva

MOLECULAR DESIGN AND SYNTHESIS OF HETEROCYCLIC STAR-SHAPED DISCOTIC MESOGENS

Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University
Ermak st., 39, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: akopov@dsn.ru

In this review the current trends in the design of discotic mesogens, as well as questions of theoretical studies on mainly discotic compounds with diverse structure mesomorphism prognosis, including star-shaped compounds has been briefly discussed. The applicability of the method of mesomorphism prognosis characteristic of discotic mesogens (DM), for star-shaped DMs is analysed. The main part of the review is devoted to methods of synthesis of heterocyclic star-shaped discotic mesogens: thiradial, square type and truncated triangle, because they have the biggest prospects for practical applications. Methods of synthesis and influence of the compounds structure on the mesomorphism is analysed in the order of increasing the number of heteroatoms in the molecule: pyridines, pyrimidines, pyrazines, pyrroles, thiophenes, carbazoles, porphyrins, phthalocyanines, imidazoles, oxadiazoles, triazoles, triazines, triazolo-triazines, mixed structures and their analogues.

Key words: star-shaped discotic mesogens, heterocyclic compounds, molecular design, prognosis of mesomorphism, molecular parameters, synthesis, mesomorphic properties, application.

Введение

Каждый день синтезируется множество новых органических соединений, часть из них являются мезогенами (> 100000), небольшая часть – *дископические мезогены (ДМ)* (> 10000). Активное изучение последних началось с 1977 года после того, как группой индийского ученого Чандрасекара была структурно идентифицирована мезофаза гексаалканоилоксибензолов [1], а Тейлором обнаружено мезоморфное поведение продуктов переработки нефти и получены из них высокопрочный кокс и сверхпрочные волокна [2]. Интерес к таким мезогенам вызван возможностью решения с их помощью ряда теоретических вопросов мезоморфного состояния вещества и широким спектром областей применения. Они могут служить функциональными материалами для оптоэлектроники и нанотехнологии, для создания одномерных проводников, чувствительных сенсоров на газы и пары растворителей и т. д. [3–6].

В последние годы интерес исследователей лежит в области изучения звездообразных ДМ (ЖК-дендронов) [7–11]. Они относятся к нетрадиционным ЖК в силу их особого молекулярного строения: наличие пустот в молекулярном окружении, конформационная подвижность и др. [10]. Эти особенности позволяют на их базе создавать новые мезогенные наноматериалы, которые могут быть использованы в солнечных батареях, светодиодах, различных датчиках и др. [10]. Наиболее активно изучаются трехлучевые звездообразные ДМ [10], преимущественно гетероциклического строения. Они позволяют осуществить дизайн новых мезоморфных и функциональных материалов с комплексом полезных свойств. В настоящей работе упор будет сделан на звездообразные ДМ последнего типа.

Современные тенденции в конструировании и синтезе новых термотропных ДМ основаны на трех главных факторах, необходимых для дизайна ЖК-материалов с требуемым типом мезоморфизма: *определенной геометрии молекулы, ее особенностях молекулярного строения и способности к микросегрегации в надмолекулярных ансамблях*. Среди качественных признаков мезофазообразования ДМ выделяют: *анизотропию поляризуемости; молекулярную анизометрию, природу гетероатомов; природу и размеры*

центральной части молекулы, симметричный фактор; наличие в молекуле углеводородных радикалов определенной длины. Последнее является определяющим фактором формирования любого типа мезоморфизма, но ДМ оказываются более чувствительными к длине углеводородного радикала по сравнению с каламитными мезогенами [6].

Число синтезируемых ЖК-соединений постоянно растет. Известно, что для отбора одного вещества с заданной функцией нужно испытать в среднем от трех до десяти тысяч веществ, чтобы получить соединение, используемое на практике [12]. Поэтому актуальным является поиск надежных методов предсказания свойств вещества прежде, чем оно будет синтезировано, а свойство измерено.

Моделирование и прогноз мезоморфизма

Анализ теоретических работ по прогнозу мезоморфизма [15–24] показал (рис. 1), что модели предлагаемые большинством из теорий и исследуемые численными методами, требуют значительных вычислительных затрат, оперируют большим числом эмпирических параметров, не всегда могут прогнозировать весь спектр фазовых переходов, практически не учитывают особенности молекулярного строения соединений. Безусловно, все это в определенной мере ограничивает их прогностическую способность и широкое применение (рис. 1).

Метод прогнозирования мезоморфизма дископодобных веществ с помощью молекулярных параметров (МР): $K, K_c, K_p, K_a, K_s, M_m, M_r$, предложенный в работах Акоповой О.Б. с сотрудниками [23, 24], имеет ряд преимуществ перед известными способами, поскольку требует меньших затрат машинного времени при относительно высокой прогностической способности (от 70 до 90 % и выше) и простоте его использования. С помощью этого метода можно проводить поиск новых ДМ с различными типами мезоморфизма.

На рисунке 2 приведены алгоритмы выделения класса ДМ и подклассов соединений в этом классе мезогенов, проявляющих колончатый (Col), нематический (N), хиральный нематический (N^*) и колончатый геликоидальный (Col_H) типы мезоморфизма [24].



Рис. 1. Анализ теоретических работ по прогнозу мезоморфизма

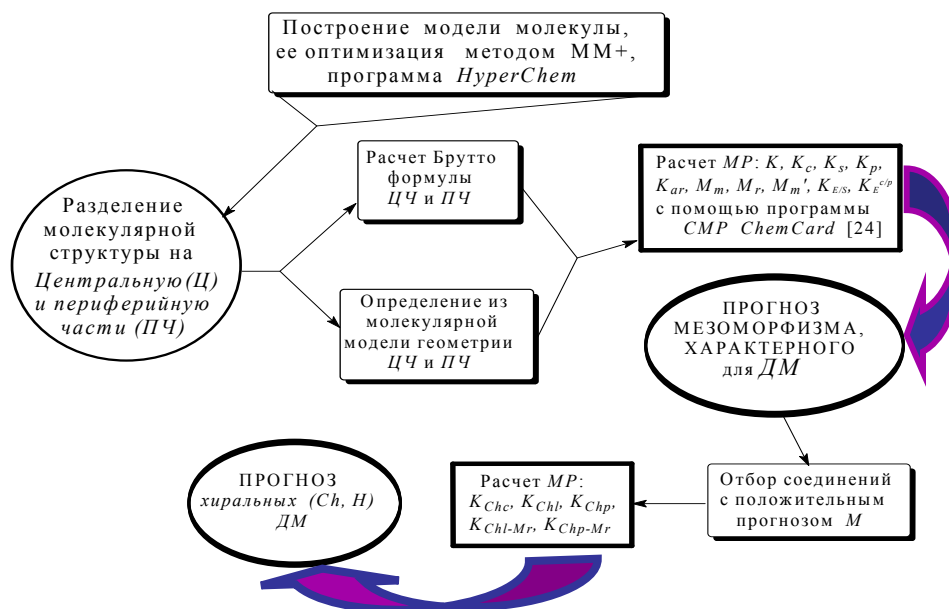


Рис. 2. Алгоритм выделения класса и подклассов дискотических мезогенов

При выделении класса *ДМ* и подкласса хиральных дискотических мезогенов в нем применялись классификационные ряды *МР* (1) и (2), которые в качестве классификаторов включены в компьютерную программу *СМР ChemCard* [25], с помощью которой осуществляется прогнозирование определенного типа мезоморфизма.

Классификационный ряд *МР* для выделения класса *ДМ*:

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

Классификационный ряд *МР* для выделения подкласса *ХДМ*:

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

При разработке метода прогнозирования мезоморфизма с помощью *МР* [23] анализ звездообразных дискотических мезогенов (*ЗДМ*) и их немезогенных аналогов не проводился. Чтобы определить применимость этого метода к новому классу мезогенов, нами была изучена серия звездообразных дискотических соединений с известным типом мезоморфизма (рис. 3 – 5) [26]. Следует отметить, что при расчете *МР* был видоизменен алгоритм деления молекулярной структуры звездообразного соединения на периферийную и центральную части, учитывался гидрофильно-гидрофобный баланс молекулы.

На рис. 4 представлены мостиковые фрагменты, соединяющие центральные ядра звездообразных соединений (рис. 3 с периферийными заместителями).

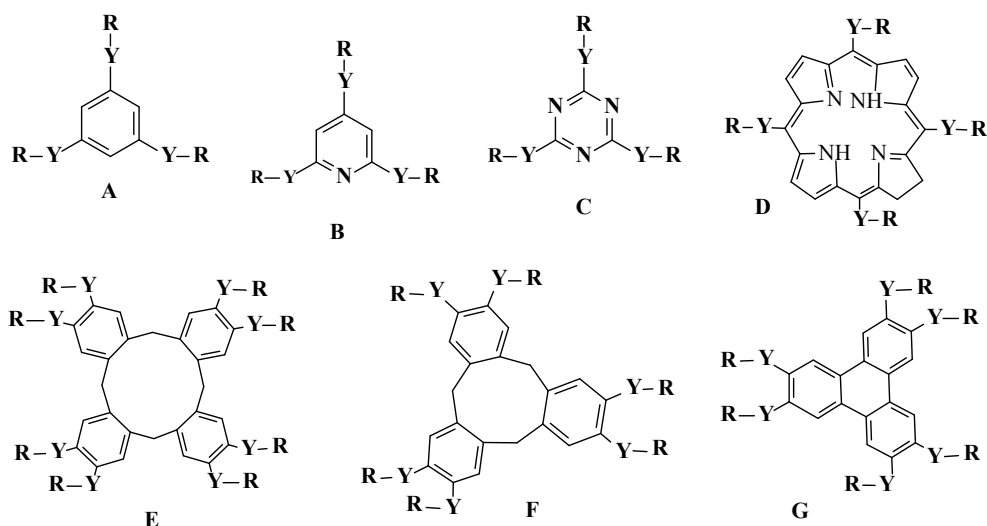


Рис. 3. Типы центральных фрагментов звездообразных соединений с установленным типом мезоморфизма, включенные в испытываемую выборку [26]

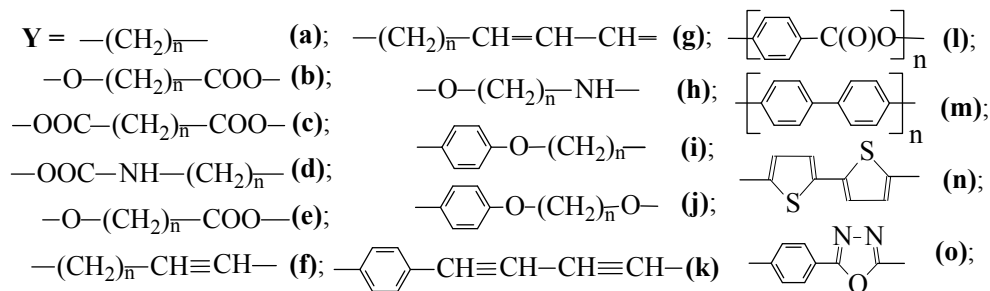


Рис. 4. Мостиковые фрагменты, соединяющие центральные ядра звездообразных соединений с периферийными заместителями

Синтез, мезоморфизм и возможные области применения звездообразных дискотических мезогенов

Далее остановимся на современных методах синтеза таких мезогенов и их аналогов, рассмотрим проявлением мезоморфизма в зависимости от их строения и кратко покажем возможные области применения *ЗДМ* гетероциклической природы. Проанализируем преимущественно пути синтеза гетероциклических *ЗДМ*: трехлучевых, типа квадрата и усеченного треугольника, поскольку они имеют наибольшие перспективы практического применения. Рассматривать методы синтеза и влияние строения соединений на мезоморфизм будем по мере увеличения числа гетероатомов в молекуле: пиридины, пиримидины, пиазины, пирролы, тиофены, карбазолы, порфирины, фталоцианины, имидазолы, оксадиазолы, триазолы, триазины, триазол-триазины, трифенилены и их аналоги.

Производные пиридина, пиримидина и пиазина: В 2002 году группа Attias A. J. осуществила синтез нового звездообразного *ДМ* [28] на основе 3,5-дициано-2,4,6-тристирильного ядра (схема 1) с целью достижения двух важных функций: высокого сродства к электрону, благоприятствующего электронной инжекции, и получению ядра с постоянным электрическим диполем, перпендикулярным оси колонны, способствующим сильным дипольным взаимодействиям и, следовательно, дальнему внутритроночному порядку.

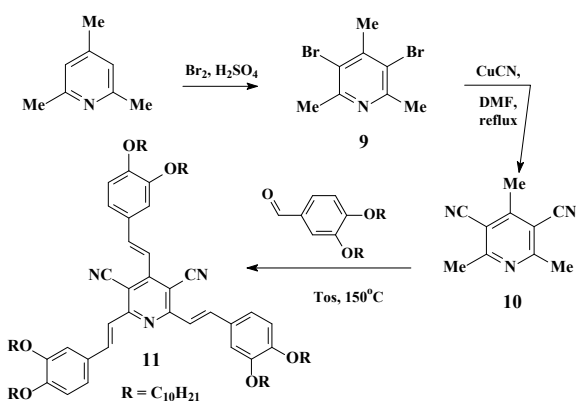


Схема 1

Целевое производное **пиридина** (11) синтезировано из коллидина с помощью трех-

стадийной реакции по схеме 5. При бромировании коллидина молекулярным бромом сначала получали 2,4,6-триметил-3,5-дибром-пиридин (9). Затем обработкой его CuCN в диметилформамиде замещали бром циангруппой (10). Конечный продукт (11) синтезировали с помощью реакции конденсации типа Кневенагеля соединения (10) с тремя эквивалентами 3,4-дидецилоксибензальдегида.

Как показали исследования, производное пиридина (11) проявляет гексагональную Col_h -мезофазу. Из данных рентгеновской дифракции и измерений молекулярного объема было высказано предположение, что две молекулы располагаются антипараллельно и формируют дискообразный димерный блок в силу имеющегося у молекул постоянного диполя [29]. Эти димерные единицы самоорганизуются с образованием двумерной гексагональной решетки. Кроме ЖК-свойств, молекулы обладают свойством двумерного переноса заряда, фотолюминесценцией и высокой электроноакцепторной способностью.

Как и пиридин, **пиримидиновое** ядро также обладает высоким сродством к электрону, а 2,4,6-тризамещенные производные – псевдо- C_3 -симметрией, но пиримидин проявляет менее основной характер по сравнению с пиридином [30]. В литературе описаны два общих метода синтеза 2,4,6-триарилпиримидинов [31]. Первый метод состоит в построении пиримидинового кольца по реакции конденсации [32–34], второй предполагает функционализацию пиримидинового кольца [30].

Так, трифторметансульфоновый ангидрид оказался пригодным для соконденсации бензонитрилов с ацетофенонами, приводящей к 2,4,6-трифенилпиримидинам (12), замещенным по периферии алкокси-группами [35, 36]. Важным инструментом для получения 2,4,6-триарилпиримидинов (12) стала реакция кросс-сочетания Suzuki с использованием хлор-пиримидинов [37] (схема 2). π -Электронно дефицитный характер пиримидинового кольца является выгодным для проведения реакции Suzuki, так как это облегчает окислительное присоединение палладия к хлоруглеродной связи, не требуя использования лигандов определенного строения [30].

Plé N. и др. [31] по реакции Suzuki синтезировали звездообразные триарилпиримидины (12b-i), действуя 2,4,6-трихлор-пиримидином (13) на избыток производных борной кислоты (14b-i).

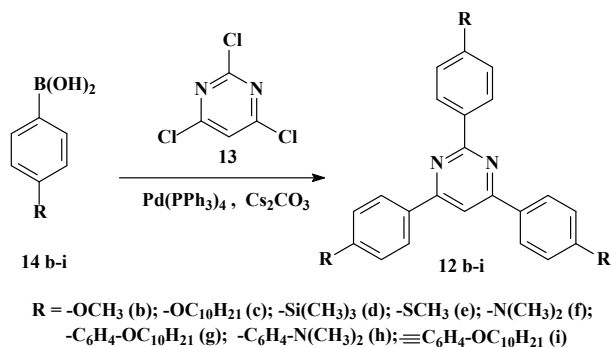


Схема 2

Большой выход в этой реакции достигается (72–86 %), если использовать производные борной кислоты с умеренно донорными группами, а также сильные доноры, такие как диметиламино группы, значительно уменьшающие электрон-дефицитный характер пиридина. Эта стратегия также применима для получения звездообразных пиридинонов с дифенил – (**12g, h**), толанил – (**12i**) и гетероциклическими π -сопряженными ветвями, но выход продукта падает при увеличении длины сопряжения. Из восьми синтезированных производных пиридина только два с алкокси заместителями (**12g, i**) обнаруживают мезоморфизм, характерный для дискотических мезогенов (*Col_h*-мезофазу) [35].

Интересен опыт получения 3ДМ типа креста «Святого Андрея» с C_{2h} -симметрией на основе **пиразинового** ядра, которое является электрон-дефицитным. Типична методика их получения конденсацией бензолов или бензоинов с аммиаком. Некоторые из этих соединений были предложены для применения как высокотемпературные функциональные жидкости [38], как фотопроводящие материалы для электрофотографии [39] или как электронно-транспортные слои в органических светодиодах [40].

Первые синтезы пиразинов в форме звезды или крестообразных с четырьмя стирильными группами (**15a**, $R_1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{H}$, схема 3) были предприняты Takahashi Т. и Satake К. с целью поиска новых фотосенсибилизаторов [41]. Кислотно-катализируемой конденсацией 4-диметиламинобензальдегида (**17**, $R_1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{H}$) с тетраметилпиразином (**16**) были синтезированы

производные пиразина (**15a**) с четырьмя *p*-диметиламиностирильными ветвями (схема 3). Соединение было выделено в виде оранжево-желтых призм. Аналогичным образом были получены высшие гомологи (**15b**) и (**15c**) из тетрастирил замещенного производного (**15a**).

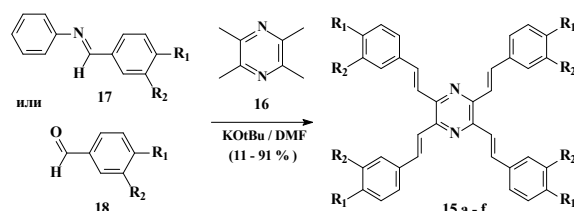


Схема 3

В работе [42] описан синтез ряда производных 2,3,5,6-тетрастирилпиразина с алкокси боковыми цепями в 3,4-позициях периферийных бензольных колец (**15d-f**). Они были получены с помощью реакции Siegrist из тетраметилпиразина (**16**) и бензиланилинов (**17**). Все производные пиразина (**15d-f**) проявляют *Col*-мезоморфизм с гексагональной упаковкой в интервале температур от 100 до 200 °С.

Пирролы, тиофены, карбазолы и порфины. Для получения ДЖК с высокой подвижностью зарядов в мезофазе часто используются **пиррольные** фрагменты. Так, с целью создания хорошо проводящих систем были разработаны методы синтеза карбазолов с высокой дырочно-транспортной проводимостью и мезоморфными свойствами, характерными для ДМ. Карбазольные фрагменты использовались либо в качестве центрального ядра [43], либо как дополняющие и увеличивающие синтоны хорошо известных центральных ядер [44], либо в качестве периферийных фрагментов известных ДМ [45, 46].

Например, Gomez-Log В. и др. выбрали C_3 -симметричное трииндольное центральное ядро, типичную окислительно-восстановительную активную систему, чтобы получить высокопроводящие материалы (схема 4) [47]. Соединения (**19a**) и (**19b**) были получены путем замены брома в терминальных фенильных кольцах на длинноцепные заместители с алкинильной группировкой. К сожалению, оба соединения оказались немезогенными.

Но, звездообразное производное трииндола (**20c**), синтезированное путем восстановления триалкинильной функциональной группы предшественника (**19b**) и его N-незащищенный аналог (**20d**), проявляют Col_h -мезоморфизм в широком температурном диапазоне. Этой же группой ученых [48] у синтезированных соединений (**20c**) и (**20d**) были обнаружены высокие дырочно-транспортные свойства (значения подвижности заряда порядка $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$). Анализ данных показал, что замена объемного заместителя в ядре (**20c**) на атомы азота (**20d**) понижает подвижность зарядов.

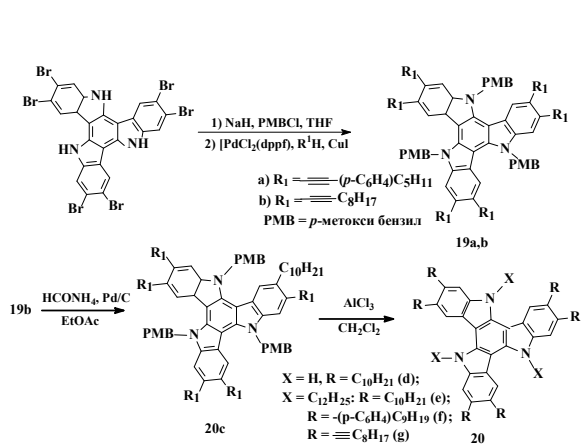


Схема 4

Недавно в своем сообщении [49, 50] они же предложили синтез ряда аналогичных соединений (**20e–g**) с заменой N-защитающей группы на радикал додецила и заместителей в терминальных фенильных кольцах на соответствующие R = -C₁₀H₂₁ (**20e**); $-(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-C}_9\text{H}_{19}$ (**20f**); -C₁₀H₂₁ (**20g**). Синтезированные соединения обнаруживают Col мезофазы, причем производное трииндола (**20g**) имеет наиболее высокую подвижность дырок на сегодняшний день.

Также с целью получения высокопроводящих мезогенных материалов авторы [51] синтезировали звездообразное дискотическое соединение (**23**), которое содержит ядро бензотритиофена. Ключевое промежуточное соединение, бензотритиофеновая трикарбоновая кислота (**21**), синтезирована из 1,3,5-трихлорбензола по известной методике [52] (схема 5), из которого получали хлорангидрид кислоты (**22**). Его трехкратно амидировали 3,4,5-тридодецил-

окси анилином, после чего выделяли целевое соединение (**23**). Было установлено, что оно проявляет мезоморфизм в широком диапазоне температур вплоть до 300 °C и показывает Col_h -мезофазу. Атомы водорода амидных групп боковых цепей играют главную роль в удержании молекул вместе в колончатых блоках посредством формирования межмолекулярных водородных связей. Подвижность носителей заряда увеличивается с увеличением расстояния укладки, но уменьшается с изменением угла поворота, когда температура повышается.

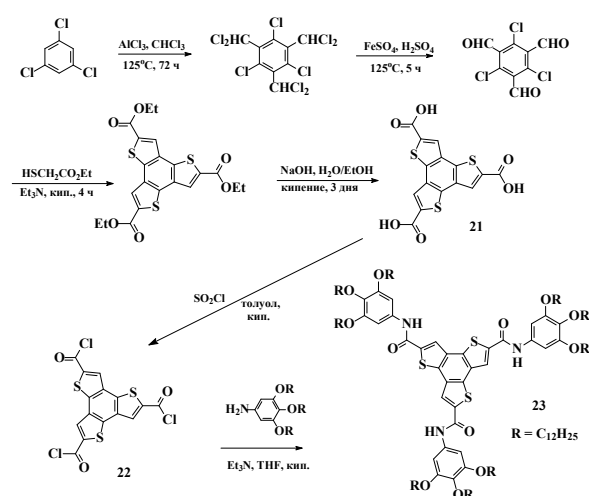


Схема 5

Было предположено, что зависимость от температуры подвижности носителей заряда ЖК-материала возникает в результате компенсации этих двух противоположных факторов [51]. Кроме того, соединение (**22**) имеет высокую вязкость в ЖК-состоянии и если его получить в виде свободно подвешенной пленки, то механический поток на нее практически не будет действовать. Это свойство увеличивает полезность ЖК-материала в качестве полупроводника в тонкопленочной электронике.

При конструировании ЗДМ группа Kaszynki P. использовала пиррольный фрагмент в структуре тетразамещенного карбазола [53] (схема 6). Она подготовила ряд соединений с помощью *орто*-, *пара*- и *мета*-замещенных алкоксибензолов по периферии молекулы (**26 a, b, c**) посредством реакции сочетания Suzuki (схема 6).

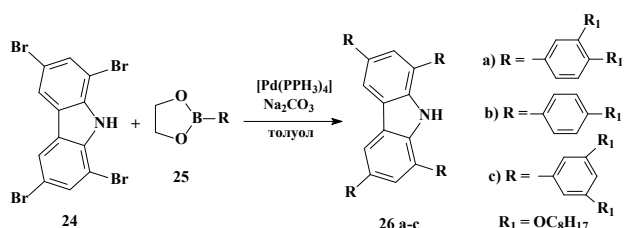


Схема 6

Среди этого ряда, только у *орто*-дизамещенных соединений (**26a**) обнаружено мезоморфное поведение с кристаллической колончатой и гексагональной колончатой упаковками в мезофазе. Эксперименты показали, что соединение (**26a**) может выступать в качестве полупроводника *p*-типа с подвижностью дырочных носителей порядка $10^{-3} \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$.

Порфирины – крупные гетероароматические молекулы, являются одними из наиболее часто используемых ядер в синтезе колончатых ЖК вследствие некоторых особенностей их строения и возможных применений. Например, они могут выступать в качестве полезных фотосенсибилизаторов в силу своей способности

поглощать свет в видимой области спектра. Порфириновое кольцо состоит из четырех сопряженных пиррольных фрагментов, соединенных метиновыми мостиками. Все атомы углерода и азота в кольце имеют sp^2 гибридизацию, и кольцо является плоским, подчиняясь правилу ароматичности Хюккеля. Порфирины встречаются в природе в виде хлорофилла и его аналогов. Первое мезогенное соединение порфирина, урпорфирин (I) *окта-н*-додециловый эфир, было получено группой Goodby J.W. в 1980 году [54].

Li J. с соавторами описали синтез звездообразных *мезо*-четырекратно замещенных порфиринов на основе амидных фрагментов [55] (схема 11). Реакцией пиррола с *n*-нитробензальдегидом в среде молочной кислоты, получены тетра (*n*-нитрофенил)порфирины (**27**), которые последующим восстановлением с помощью SnCl_2 , дают соответствующие аминосоединения (**28**) (схема 7). Механизм включает в себя электрофильное α -замещение пиррола при кислотном катализе с его олигомеризацией и затем дальнейшей циклотетрамеризацией.

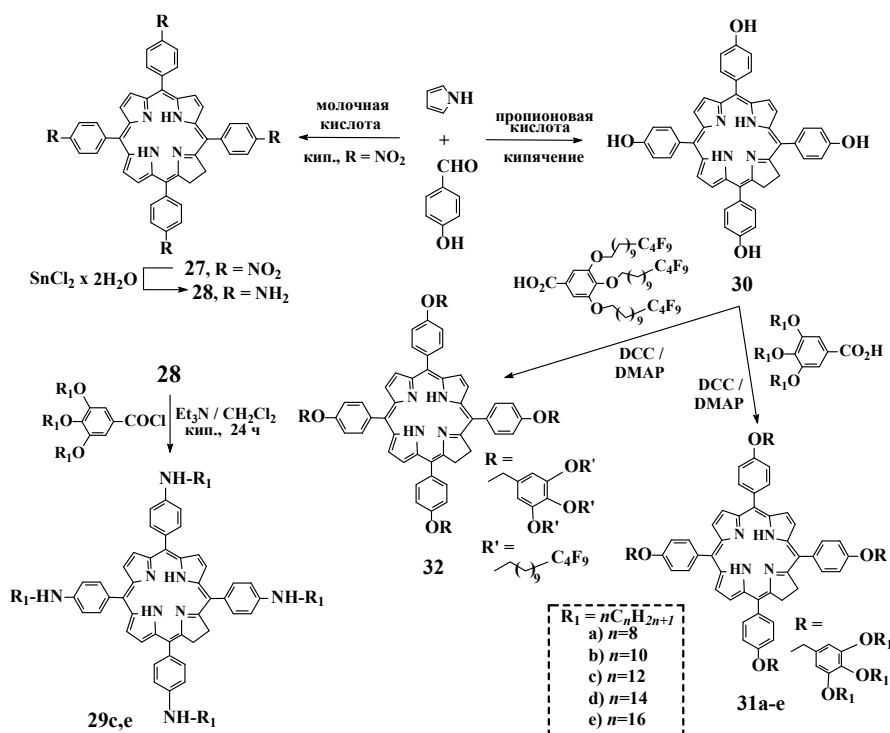


Схема 7

Тетраамидирование соединения (28) 3,4,5-триалкоксибензоилхлоридом в присутствии триэтиламина приводит к образованию тетра-(3,4,5-триалкоксибензоиламинофенил)порфиринов (29с), (29е). Оба соединения являются жидкокристаллическими с большим температурным диапазоном существования мезофазы, включая комнатную температуру. Рентгеновские исследования показали формирование производным порфирина (29с) псевдо гексагональной, а соединением (29е) – прямоугольной *Col*-мезофазы.

Позднее аналогичные соединения, содержащие частично фторированные алкильные заместители (32, схема 7), были получены той же группой [56]. Перфторалкильные цепи жестче, обладают меньшим Ван-дер-ваальсовым взаимодействием и большим стерическим эффектом, чем их гидрированные аналоги [57]. Описанные свойства существенным образом влияют на мезоморфное поведение производного порфирина (32), происходит стабилизация гексагональной *Col*-мезофазы при некотором снижении межколоночного взаимодействия. Кроме того, введение перфторалкильных цепей в большое π -сопряженное порфириновое кольцо улучшает способность к гомеотропной ориентации. Это свойство было использовано авторами [56] при изготовлении материала для формирования бездефектной, гомеотропно-

ориентированной тонкой пленки. Рассмотренные свойства совместно со способностью к поглощению света дают широкие возможности для применения производного (32) в оптоэлектронных приборах.

Velasco D. с коллегами описали синтез несимметричных β -полизамещенных порфиринов, который включает несколько стадий [58]. Соединение (34) получали в соответствии с методом [59] из гемина-IX (33, схема 8). Гидролизом соединения (34), катализируемым основанием, синтезировали соответствующую тетракислоту (35), которая при взаимодействии с 3,5-дидодецилокси фенолом (37) по реакции этерификации дает целевое соединение (36). Асимметрично замещенные порфирины (36) по сравнению с симметрично замещенными аналогами показывают необычное мезоморфное поведение, наблюдается проявление двух типов гексагональных *Col*-структур в широком диапазоне температур. Необычным является то, что соединения проявляют упорядоченную гексагональную (*Col_{ho}*) фазу при более высокой температуре. Возможно, при повышении температуры происходит разрыв некоторых боковых слабых связей и формируется более упорядоченная супрамолекулярная структура на основе нового баланса сил межмолекулярных взаимодействий [58].

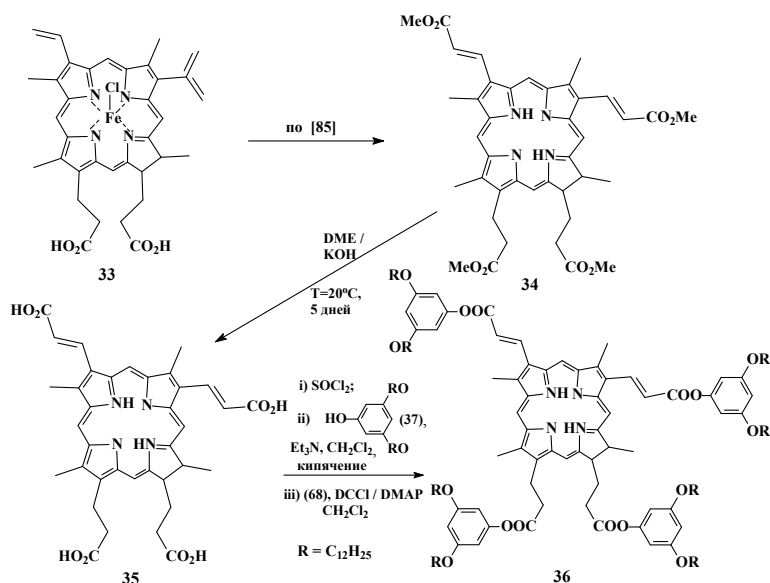


Схема 8

Sato K. с сотрудниками предложили синтез ЗДМ (40) и (41), состоящих из макроциклических ядер, образованных тремя или четырьмя тиазольными фрагментами, соединенными амидными связями (схема 9) [60]. Эти соединения способны к самоорганизации в *Col_h*-мезофазу в широком температурном диапазоне. Особенность мезофазы заключается в том, что при наложении электрического поля колонки ЖК могут ориентироваться в гомеотропные домены большого размера. Такая ориентация сохраняется

и после снятия электрического поля. На основании наблюдаемого феномена предположили, что подобные соединения могут быть полезны в селективном переносе молекул и ионов через мембрану с образованием ориентированных пленок ЖК. Возможно, в данном случае легкость гомеотропной ориентации на большой поверхности обусловлена наличием в тиазольном кольце объемного атома серы по сравнению с соединениями, у которых имеются только пиррольные кольца.

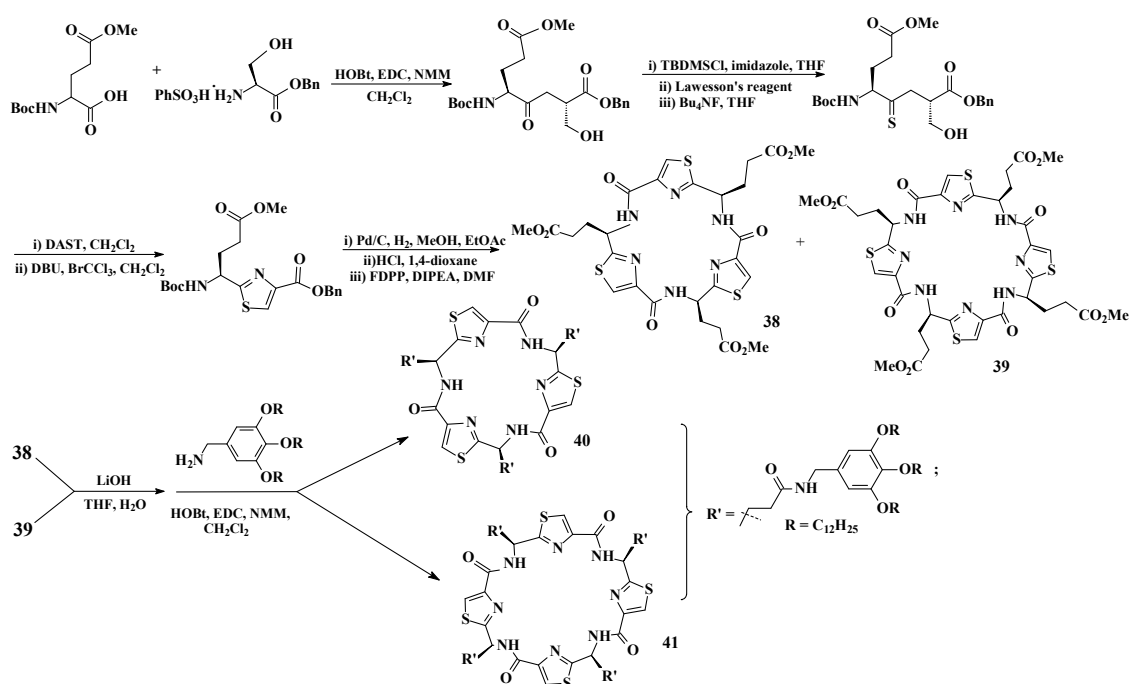


Схема 9

Дискотические мезогены на основе фталоцианина известны как перспективные полупроводниковые материалы. В этом плане интересен опыт синтеза и исследования проводящих свойств отожженных и не отожженных пленок звездообразного металлокомплекса (Zn) фталоцианина (44) группой ученых из Бразилии и Германии (схема 10) [61]. Исходные соединения (42) и (43) синтезированы по известным методикам [62, 63]. Целевое производное

фталоцианина (44) получено путем катализируемой N, N-диметиламинопиридином реакции этерификации соединения (42) 3,5-бис(децилокси)бензойной кислотой (43) в присутствии диизопропилкарбодиимида в смешанном растворителе CH_2Cl_2 : ТГФ (1:1) при 0 °С в атмосфере азота (схема 10) с выходом 81 % после перекристаллизации из метанола. Соединение (44) формирует в мезофазе *Col_h*-структуру, после отжига остается стабильным даже при комнатной температуре [61].

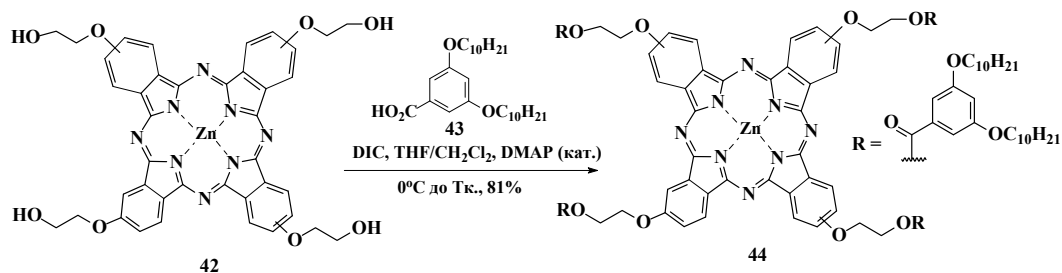


Схема 10

Пленки производного ZnPc (**44**), нанесенные из раствора, получают однородными и гладкими, что очень существенно для различных приложений в электронике. Важно отметить, что после нагрева пленок до изотропной жидкости с последующим их охлаждением до комнатной температуры подвижность зарядов увеличивается на порядок, что авторы [61] связывают с увеличением молекулярной упорядоченности в колончатых гексагональных ансамблях, которая достигается при термической обработке образцов. Также в неотожженной и отожженной пленках, которые были получены методом центрифугирования (spin-coated), была достигнута удовлетворительная подвижность зарядов, равная 10^{-7} и 10^{-6} м²В⁻¹с⁻¹,

соответственно. ЗДМ такого типа перспективны как органические фотоэлектрические материалы.

Производные имидазола. Группа исследователей [64, 65] разработали оригинальный метод синтеза нанопористого сшитого полимера с гексагональными колончатыми каналами, в котором использовали в качестве темплатов (шаблонов) термотропные супрамолекулярные ЖК. При смешении производного бензотри(имидазола) (**45**) с полимеризующимся акрилатом алкоксибензойной кислоты (**46**) в молярном соотношении 1:3 был получен супрамолекулярный комплекс (**47**), образовавшийся за счет межмолекулярных водородных связей карбоксильной группы (**46**) с атомами азота соединения (**45**) (схема 11, А).

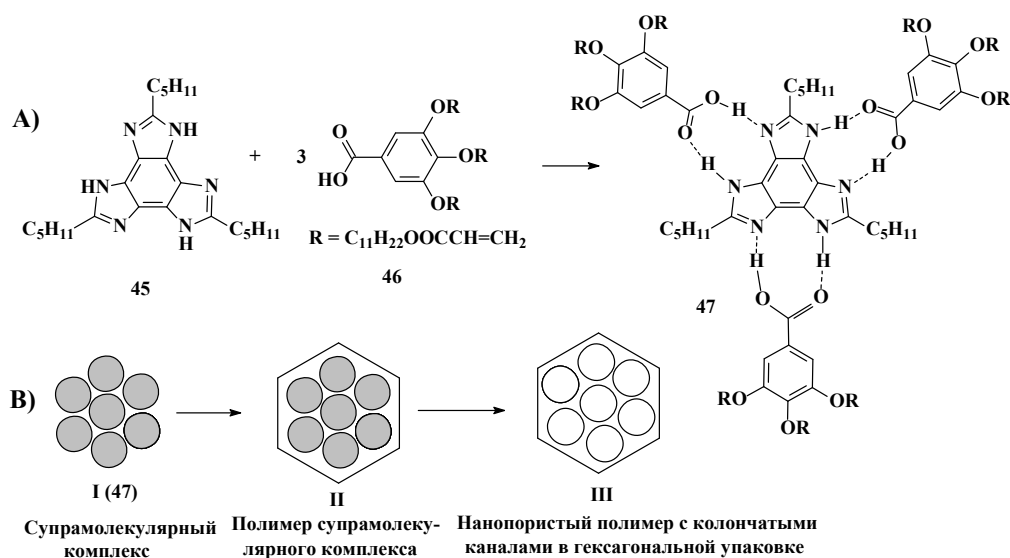


Схема 11

Детальное изучение мезоморфного поведения и электрических свойств соединений (**51a**) показало наличие у них *Col*-мезофазы в широком диапазоне температур от 38 до 211 °С с высокой подвижностью носителей зарядов даже без ориентации директоров ориентирующими модификаторми поверхности.

Также группа Gallardo Н. синтезировала ЗДМ с включением трех 1,3,4-оксадиазольных ветвей [70]. Реакцией 4-гидроксibenзонитрила с азидом натрия с последующим ацелированием при определенных условиях получали 5-(4-ацетоксифенил) тетразол (**53**; схема 13).

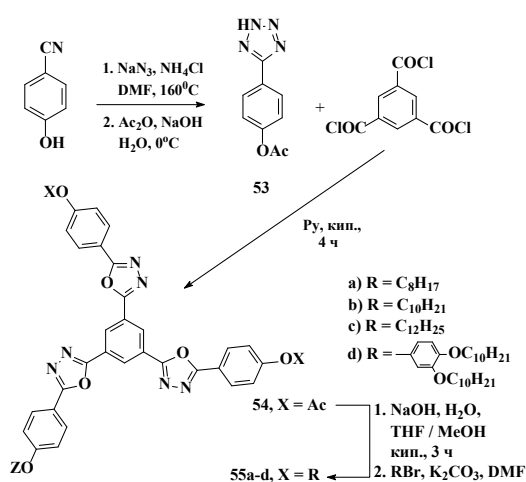


Схема 13

Соединение (**53**) подвергалось реакции конденсации с бензо-трикарбонил трихлоридом в присутствии пиридина, в результате которой получали 1,3,5-трис-[5-(4-ацетоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]бензол (**54**). Затем было проведено удаление защитной ацетатной группы с последующим алкилированием алкилбромидами, приводящим к целевым продуктам (**55a-d**). Соединения этой серии (**55b**) и (**55c**) показывают монотропный мезоморфизм, а (**55d**), которое содержит 3,4-додецилоксibenзильную концевую группировку, энантиотропно. Во всех трех случаях мезофазы были идентифицированы как *Col*-гексагональные. Кроме того, соединения обладают фотолюминесценцией и, следовательно, могут быть полезны при создании светоизлучающих диодов (СИД).

В последние годы были синтезированы аналогичные звездообразные соединения, содер-

жащие дополнительно стирольный фрагмент в каждой ветви [71] (схема 14). Полупродукты тетразолы (**58a, b**), необходимые для конечной стадии, были получены из соответствующих нитрильных предшественников (**57a, b**) известным, приведенным ранее способом. В свою очередь, цианопроизводные (**57a, b**), синтезированы с помощью реакции Виттига-Хорнера из 4-цианобензил фосфоната и 3,4-бис-(алкилокси)бензальдегида (**56a, b**) (схема 18). Затем конденсацией трехкратного количества тетразолов (**58a, b**) с бензилтрикарбонил трихлоридом получены целевые производные 1,3,4-оксадиазола (**59a, b**). Оба соединения (**59a**) и (**59b**) обнаруживают энантиотропные *Col*-мезофазы и показывают сильную флуоресценцию. При комнатной температуре соединения переходят из ЖК-состояния в стеклообразное, не нарушая колончатой организации. При более высокой концентрации в растворе соединения образуют наноскопические волокнистые структуры, которые при обработке растворителем перестраиваются с образованием органогеля. Возможность создания такой флуоресцентной столбчатой мезофазы с волокнистой структурой обеспечивает сферу будущего применения таких материалов в качестве молекулярных проводов и эмиттеров в современных электронных устройствах.

Группа Yelamagad С. V. предложила синтез люминесцентных ЗДМ на основе трис-(*N*-салицилиденанилинов) (схема 15) [72]. Стратегия синтеза основана на использовании производных анилина на основе оксадиазола (**62a-d**) как ключевых предшественников, полученных воздействием POCl_3 при опосредованной циклизации 3,4,5-триметоксифенил-*N'*-(4-нитробензоил)бензолгидразида (**60**) с последующим последовательным деметилированием, *O*-алкилированием и восстановлением. Реакция анилинов (**62a-d**) с 1,3,5-триформилфлороглуцинолом в кипящем этаноле дает производные трис-(*N*-салицилиденанилинов) (**63a-d**). Спектральные исследования соединений (**63a-d**) показывают наличие двух неразделенных кето/енаминых изомеров с C_{3h} - и C_3 -симметрией. Все соединения формируют гексагональные *Col*-мезофазы при повышенной температуре, и также, как и производные 1,3,4-оксадиазола (**59a,b**), стеклуются при комнатной температуре.

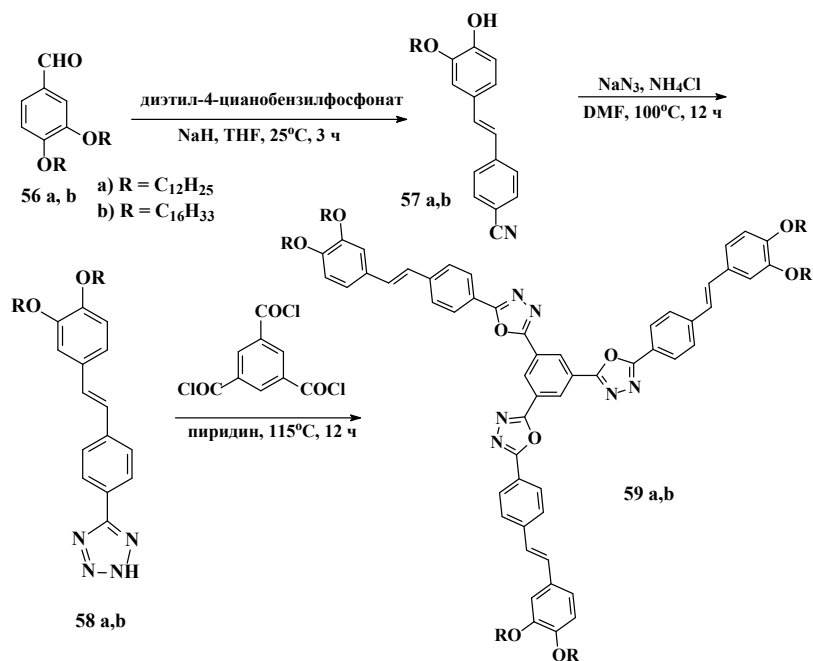


Схема 14

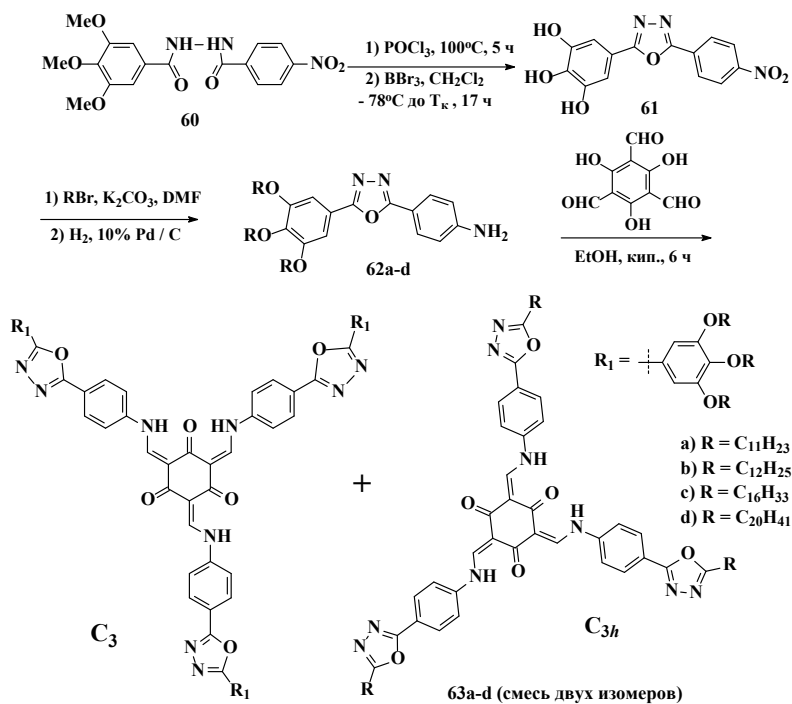


Схема 15

Кроме того, эти соединения демонстрируют интересное свечение в растворе в виде синей флуоресценции с сохранением эмиссии и двумерной колончатой упорядоченности в застеклованной пленке, что облегчает движение зарядов в ней.

Авторами работы [73] были сконструированы звездообразные дискотические ЖК, состоящие из четырех 1,3,4-оксадиазольных ветвей и *азо*-фрагмента в центральном ядре. Восстановительное сочетание 5-нитрофталевой кислоты приводит к азосодержащей тетракислоте (64) (схема 16). Последующее взаимодействие соответствующего хлорангирида кислоты, полученного действием хлористого тионила на (64), с тетразолом (65) в сухом пиридине дает требуемый целевой продукт (66). Это соединение показывает Col_h -мезофазу одноосного характера. Кроме того, соединение под воздействием видимого света проявляет *транс-цис* фотоизомеризацию и *цис-транс*-изомеризацию при термической обработке. Это свойство оказывается очень важным для контроля проводимости по колонке и делает эти материалы крайне интересными для различных приложений.

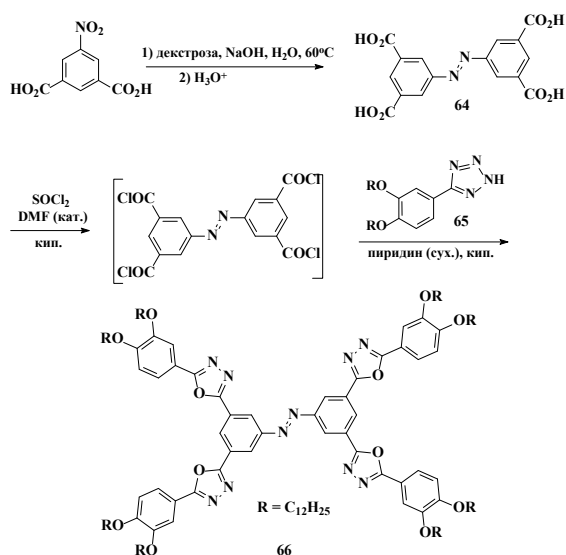


Схема 16

Триазолы. В последние годы большое внимание было уделено синтезу 1,2,3-триазолов после того, как получила развитие «Click»-химия, которая позволяет проводить 1,3-диполярное

циклоприсоединение азидов к алкинам, катализируемое CuI. Кроме того, плоская структура, высокая химическая и термическая стабильность делают 1,2,3-триазолы популярным фрагментом в области синтеза ЖК. Так, в 2010 году Cho В.К. с сотрудниками сообщили о синтезе C_3 -симметричных дискотических молекул (68а-с) на основе 1,2,3-триазола, используя одностадийную «Click»-реакцию (схема 17) [74].

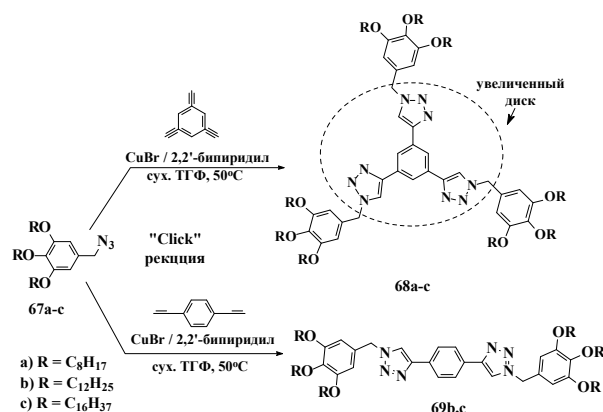


Схема 17

Эти молекулы были сконструированы таким образом, что достигалось сопряжение триазольных единиц с центральным бензольным ядром, что увеличивало молекулярную анизотропию, которая является наиболее важным фактором в формировании ЖК-состояния. Звездообразные производные (68а-с) были получены с помощью взаимодействия азидов (67а-с) с 1,3,5-трис-этинилбензолом в присутствии CuBr и 2,2'-бипиридила в ТГФ при 50 °С. Вся молекула, которая состоит из трех триазольных колец в 1,3,5-положениях бензольного кольца, является увеличенным диском и легко формирует Col -мезофазу путем π - π -взаимодействий. Той же группой исследователей [75] были синтезированы соединения поликатенарного типа с *бис*-триазолобензольным ядром (69b, c) с использованием такого же синтетического подхода. Эти соединения тоже проявляют Col -мезоморфизм.

В дальнейшем, действуя аналогичным синтетическим путем (схема 18) [76], была синтезирована еще одна серия C_3 -симметричных триазолов (70а-с) из 1,3,5-трис-(алкил-1-Н-1,2,3-триазол-4-ил)бензолов.

Реакция триазолов (**70a-c**) с триоктилоксибензойной кислотой в молярном соотношении 1:3 приводит к образованию супрамолекулярных комплексов (**71a-c**) за счет возникновения межмолекулярных водородных связей гидроксильной группы кислоты и атомами

азота триазольных групп (схема 18). Кроме того, было установлено, по данным спектральных и динамических исследований, что ароматические атомы водорода триазольных и фенильных групп также включаются в образование водородных связей с атомом кислорода карбонильной группы.

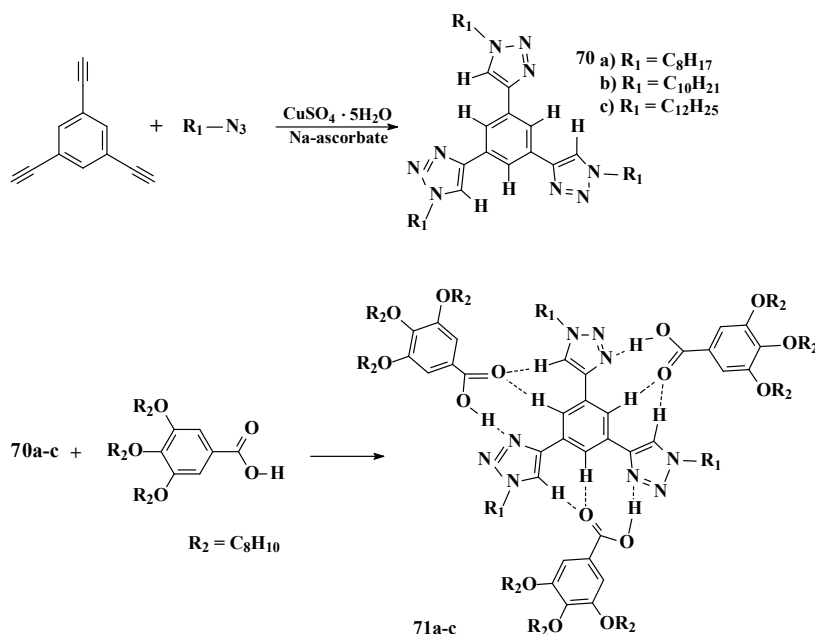


Схема 18

Таким образом, формируются супрамолекулярные комплексы с более жесткой конформацией, что приводит к образованию протяженных мезогенных дисков, способствующих формированию *Col*-укладки. Все супрамолекулярные комплексы проявляют двумерноупорядоченные (2D) *Col_h*-мезофазы, в то время как исходные составляющие комплекса являются немезогенными. Концепция дизайна таких супрамолекулярных ЖК, несомненно, будет полезна для синтеза органических материалов для электроники и нанопористых веществ.

Триазины. Производные 1,3,5-триазина были использованы при конструировании и синтезе большого массива ЖК, в том числе и колончатых гетероциклических ЗДМ. Интерес к этому классу соединений вырос в связи с их геометрией, C_3 -симметрией, которая играет

ключевую роль в самоорганизации молекул и, таким образом, облегчает проявление мезоморфизма ЖК-полимерами, дендримерами, дендронами и тому подобными соединениями [77–80]. Кроме того, планарность этого фрагмента повышает подвижность электронов, что очень важно для светоизлучающих устройств [81, 82]. С синтетической точки зрения, мезогенные 1,3,5-триазины имеют преимущество в том, что несколько боковых нуклеофильных групп могут быть непосредственно введены в триазиновое кольцо по реакции с цианурхлоридом с использованием простых методов синтеза [83]. С другой стороны, молекулы, обладающие нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами, уже хорошо изучены для возможного применения в электрооптических устройствах [84].

Эффективные НЛО-материалы для таких приложений должны иметь большую гиперполяризуемость, кристаллизоваться в нецентросимметричные структуры, проявляя эффективные объемные нелинейные оптические свойства, а также должны обладать минимальным набором физических свойств, приемлемых для изготовления приборов [85]. Известны преимущества октадипольных молекул над дипольными НЛО-материалами, которые заключаются в том, что отклик второй гармоники октаполей не зависит от падающего света, поскольку они более изотропны, чем дипольные молекулы НЛО-материалов. Октаполярные молекулы с большой первичной гиперполяризуемостью могут быть легко синтезированы, а октаполю благоприятствуют образованию нецентросимметричных кристаллов. 1,3,5-Триазиновые производные являются октаполярными молекулами, следовательно, могут быть полезны для приложений в качестве НЛО-материалов [86]. С учетом этих факторов большое внимание уделяется синтезу колончатых ЖК на основе 1,3,5-триазина, особое место среди них занимают ЗДМ. Стратегия синтеза таких

соединений включает в себя формирование триазинов через циклотримеризацию нуклеофильных нитрилов, катализируемую палладием с заменой нуклеофильной группы на трифтор- или трихлор-1,3,5-триазины с последующим преобразованием функциональных групп в периферии.

Так, тримеризация нитрилов (**72**) (схема 19), катализируемая кислотой [87] или основанием [88, 89], является классическим путем получения симметрично замещенных 2,4,6-триарил-1,3,5-триазинов (**73**). Трис-(4-гидроксифенил)-1,3,5-триазин (**73a**) получают из *p*-гидроксидибензонитрила (**72a**), воздействуя на него трифторметансульфоновой кислотой, с выходом 93 %. Алкилирование гидроксильных групп 3,5-ди- (**74a**) или 3,4,5-триалкоксидибензил-хлоридами (**74b**) дает звездообразные соединения (**73b,c**) [87]. В отличие от чистого трис-тридодецилокси замещенного триазина (**73c**) его оранжево-красный комплекс с тринитрофлуореноном проявляет *Col*-мезоморфизм между 50,6 °С и 101,5 °С (ДСК, по первому нагреву), который остается стабильным и при комнатной температуре.

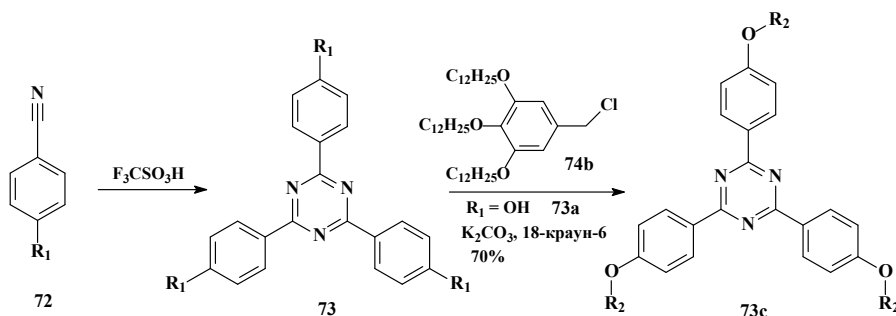


Схема 19

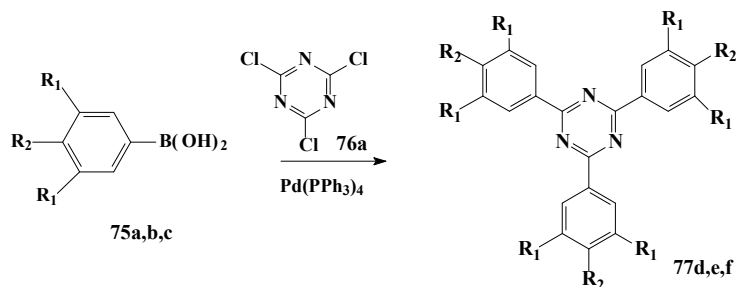


Схема 20

С недавнего времени предпочтительным способом их синтеза стали реакции прямого сочетания металлоорганических реагентов с цианурхлоридом (**76a**) [90], катализируемые соединениями палладия (схема 20) [91, 92].

Трис-толанил-1,3,5-триазины с тремя периферийными алкокси боковыми цепями с $n = 6, 10, 12, 14, 16$, а также (S)-2-метилбутильным радикалом (**79d-i**) были синтезированы Lee С.-Н. и Yamamoto Т. по схеме 21 [93].

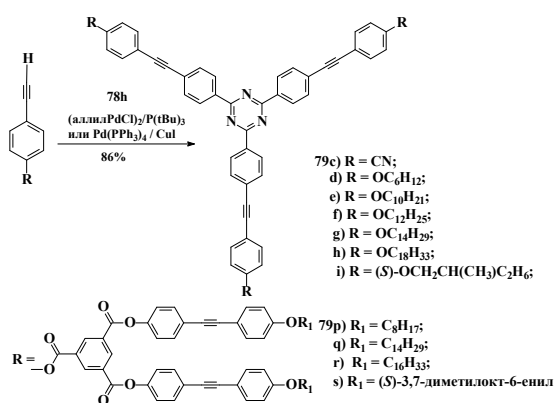


Схема 21

В то время как соединения с короткой длиной цепи или с хиральными боковыми цепями (**79d, i**) не обнаруживают ЖК-свойств, звездообразные соединения с более длинными цепями показывают *Col*-гексагональную неупорядоченную мезофазу (*Col_{hd}*). Звездообразные соединения с децильными (**79e**) или додецильными радикалами (**79f**) обнаруживают переход в смектическую фазу при 57 °С и 116 °С, а затем переход в *Col_{hd}* фазу при 67 °С и 124 °С, в изотропную жидкость они переходят при 141 °С и 129 °С соответственно. При охлаждении вещества переохлаждаются ~ на 5–10 °С. Гомологи с еще более длинными цепями (**79g, h**) обнаруживают переход в *Col_{hd}* – мезофазу при 66 °С (**79g**) и 105 °С (**79h**), а в изотропную фазу при 105 °С и 116 °С [30].

Lee С. J. с соавторами [94] описали синтез звездообразных дискотических соединений **81a–g** (схема 22) на основе 1,3,5-триазина с присоединенными к ядру триазина через вторичный амин или простые эфирные связи дифенилацетиленовыми группами к алифатической периферии. В результате исследований было установлено, что среди них только

производное триазина (**81c**), содержащее аминную связь и периферийную октилокси-группу, обладает мезоморфным поведением. Гексагональная *Col*-мезофаза была сформирована путем полимеризации соединения (**81c**) под воздействием УФ-излучения. Образование межмолекулярных водородных связей вторичных аминогрупп и π - π -взаимодействие между ароматическими кольцами имеют в этом случае ключевую роль в надмолекулярной упорядоченности [29].

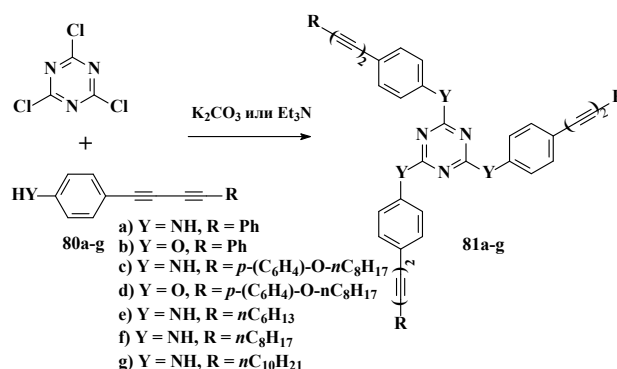


Схема 22

Lee S. J. с соавторами описали также синтез аналогичных соединений (**81e-g**), в которых терминальные фенильные кольца с бутадиинильными цепями отсутствуют [95]. Эти соединения не проявляют мезоморфных свойств в чистом виде. Это может быть связано со слабыми плоскостными взаимодействиями, что не способствует колоночной укладке. Поскольку триазины выступают как хорошие доноры электронов, были изучены их эквимольные комплексы с переносом заряда с электрондефицитным 2,4,7-тринитро-9-флуореноном (ТНФ). У таких комплексов были обнаружены *Col*- мезофазы [29].

В 2010 году группой авторов [96] синтезирована серия ЗДМ на основе триазина, содержащего в ветвях, соединяющих центр с периферией, жесткие азометиновые мостики, объединяющие два фенильных фрагмента (схема 23). Ключевой триазин (**82**) был синтезирован по реакции хлорангидрида циануровой кислоты с 4-гидроксибензальдегидом в присутствии карбоната натрия в бензоле (схема 23).

Анилины (**83a-e**) получены с использованием традиционных методов. ЗДМ (**84a-e**), как Шиффовы основания, были синтезированы путем взаимодействия три-азинового триальдегида (**82**) и анилинов (**83a-e**). Эти соединения отличаются от соединений (**81b**) и (**81d**) (схема 22) терминальным

мезогенным сегментом. Тогда как оба соединения (**81b**) и (**81d**) немезоморфны, все соединения серии (**84a-e**) показывают *Col_h*-мезофазу. Это указывает на то, что для формирования *Col*-мезофазы триалкоксифенильный фрагмент является более эффективным, чем дифенилдиацетиленовый [29].

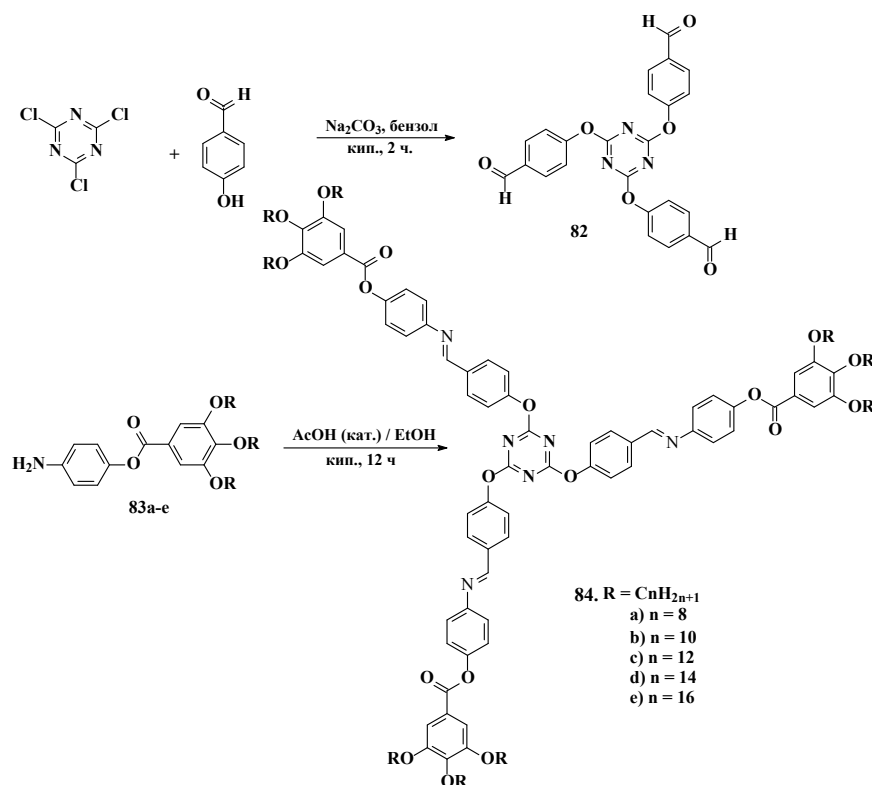


Схема 23

Другие симметричные полиэфирные триазины (**87a-e**) синтезированы Kumar S. с сотрудниками [23] по простой, катализируемой основанием, схеме алкилирования соединения (**85**) (схема 24). Предполагалось, что три фенильных кольца, введенные непосредственно в 2,4,6-положения центрального триазинового блока, будут способствовать стэйкинг-взаимодействию за счет формирования расширенного диска. Однако было установлено, что этот фактор незначительно влияет на фазовое поведение, так как расширенное ядро не имеет плоскостной структуры из-за C–C поворота одинарной связи. Так же, было выявлено, что терминальные алкоксифенильные группы играют

ключевую роль в образовании колончатого упорядочения мезофазы. Среди членов этого ряда лишь у триазинов (**87b**) и (**87d**) с триалкокси заместителями наблюдается появление *Col*-мезофаз, но лишь в результате образования комплексов с переносом заряда с ТНФ [29].

Lee H. с соавторами синтезировали октополярные дискотических соединений (**88 a, б**), содержащие на периферии как ахиральную (**88a**), так и хиральную (**88b**) алкильные цепи (схема 25) [99]. Интересно, что при замене хиральной цепи на ахиральную структура мезофазы меняется от гексагональной к прямоугольной колончатой. Здесь хиральность играет ключевую роль в сегрегации молекул.

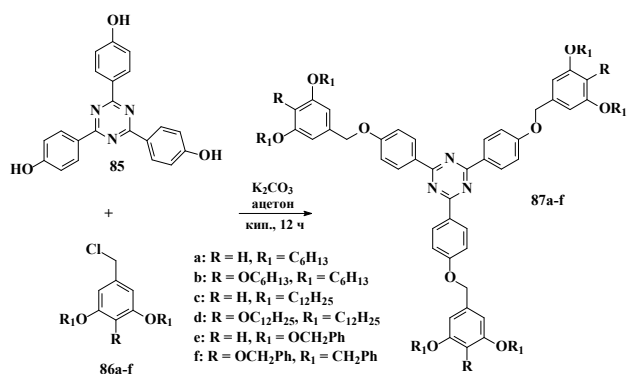


Схема 24

Это было установлено на основании спектра кругового дихроизма (КД). Спектр КД от тонкой пленки хирального звездообразного производного триазина (**88b**) обладает сильным круговым дихроизмом. Уменьшение кругового дихроизма пленки **88b** с увеличением температуры показывает, что оптическая активность **88b** наблюдается не из-за стереогенного центра, а от винтового расположения молекул, индуцированного хиральностью алкильных цепей [29].

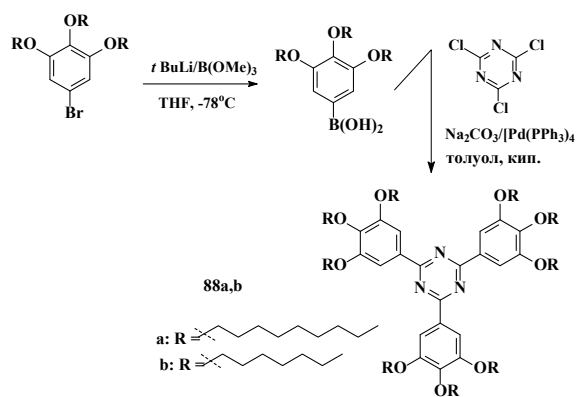


Схема 25

Holst Н.С. и др. [100] использовали стирильную связь между центральным триазином и периферийными триалкоксифенильными фрагментами в целях получения звездообразных дискотических материалов типа (Е,Е,Е)-2,4,6-тристирил-1,3,5-триазинов (**90a-n**), которые были синтезированы одностадийным методом путем стереоселективной реакции конденсации, катализируемой основанием, между 2,4,6-триметил-1,3,5-триазином и альдегидами

(**89a-n**) (схема 26). Все представители этой серии (**90a-n**) при нагревании и облучении УФ с длиной волны 366 нм при их частичной циклодимеризации [101] обнаруживают *Col_h*-мезофазу. Поскольку процесс диффузии димера является неэффективным, граница между исходной ЖК-фазой и фотоконвертированной фазой мезогена сохраняется даже в расплавленном состоянии.

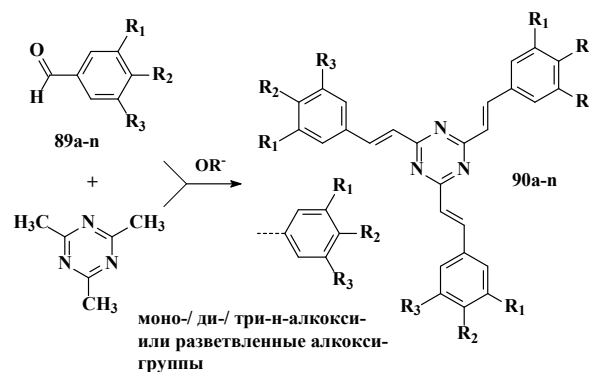


Схема 26

Следовательно, эти материалы могут быть полезны для оптической записи информации как способные пройти расслоение при облучении, что является одним из основных требований такого процесса [102, 103].

Среди различных типов мезоген-формирующих фрагментов толановый (дифенилацетиленовый) синтон был признан очень важным мезогенно-образующим блоком при создании новых ЖК, что обусловлено его преимуществами, такими как высокая поляризуемость, стабильность, линейность, способность вызывать фазовое поведение нематического, смектического или TGB-типов, антисегнетоэлектрическую смектическую фазу. Он также отвечает и за нелинейно оптические свойства (НЛО) [104]. Практически неизвестно работ по синтезу звездообразных дискотических мезогенов гетероциклической природы, содержащих такой фрагмент.

Так, Lee С.Н. с сотрудниками разработали серию симметричных звездообразных дискотических молекул, содержащих три толановых структурных единицы, непосредственно связанных с центральным 1,3,5-триазиновым ядром (схема 27) [105].

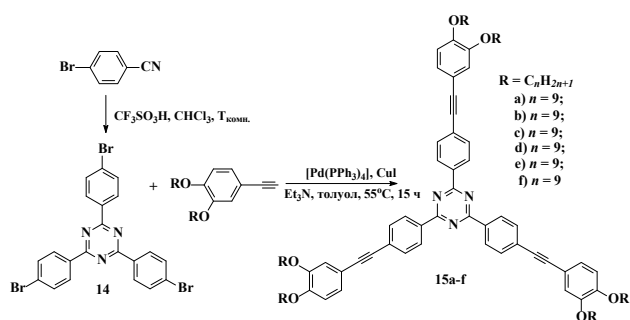


Схема 27

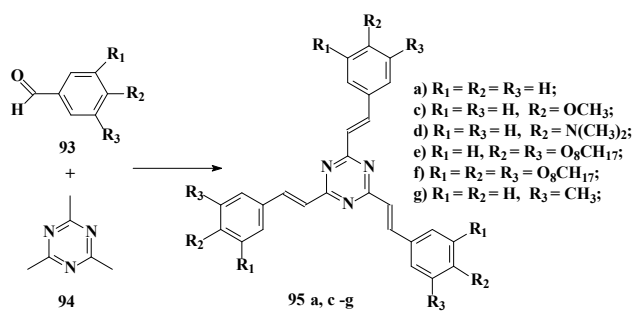


Схема 28

Целевые соединения (**92a-f**) синтезированы с помощью катализируемой реакции сочетания соответствующих диалкоксизамещенных алкинов с 2,4,6-трис-(*p*-бромфенил) триазином (**91**). Соединение (**91**), в свою очередь, получено путем катализируемой кислотой тримеризацией *p*-бромбензонитрила. Производные триазина (**92b**) и (**92c**) обладают люминесценцией и обнаруживают *Col_{hd}* мезофазу. Такие соединения, как ожидается, будут полезны при создании современных оптических устройств с улучшенными характеристиками.

Первое сообщение о синтезе **2,4,6-тристирил-1,3,5-триазина** (**95a**, $R_1 = R_2 = R_3 = H$) появилось в 1953 г. [106]. Изменение исходных условий для конденсации симметрично замещенного 2,4,6-триметил-триазина (**94**) с бензальдегидом в смеси KOH/метанола с концентрированной серной кислотой в качестве дегидратирующего агента по Elias H.-G. [107] приводит к увеличению выхода с 31 % до 99 % аналитически чистого продукта. Тем не менее катализируемая основанием альдольная конденсация является обычно применяемой стратегией синтеза тристирил-замещенных 1,3,5-триазинов (**95**). Высшие гомологи доступны либо через введение двойной связи по Horner в тристирилтриазин, имеющим метиленфосфонатные группы в бензольных кольцах (**95b**, $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_2PO(OEt)_2$), или, как правило более эффективно, посредством прямой альдольной конденсации стильбеноидных альдегидов (**93**) (схема 28) [108]. Акцепторный эффект от триазина способствует внутримолекулярному переносу заряда, что приводит к батохромному сдвигу в электронном спектре поглощения с наименьшей энергией перехода [30].

2,4,6-Тристирил-1,3,5-триазины (**95c**) с тремя, шестью или девятью алкокси- (линейными или разветвленными) периферийными цепями являются дискообразными молекулами, которые могут проявлять обычную агрегацию при укладке и взаимодействии боковых цепей. Но в то время, как наличие трех углеводородных радикалов на периферии молекулы независимо от их длины, не является достаточными для формирования термотропных ЖК, наличие шести октилокси заместителей (**95e**) приводит к образованию узкоинтервальной мезофазы (75–82°C) [109]. Соединение с девятью линейными гексиллокси-группами (**95h**) показывает следующие температуры фазовых переходов: $T_{пл} = 68,4$ °C, а $T_{пр} = 112$ °C. Удлинение периферийных цепей у девятизамещенных производных додецилокси-замещенного (**95i**) приводит к уменьшению до отрицательных температур перехода в мезофазу ($T_{пл} = -23$ °C и $T_{пр} = 90$ °C). Дальнейшее удлинение радикалов до гексадецилокси-группы (**95k**) дает увеличение температуры перехода в мезофазу до $T_{пл} = 50,3$ °C, но при этом снижается температура перехода в изотропную жидкость. Все мезофазы у этих соединений были идентифицированы как *Col_{hd}*. ЗДМ с девятью гексиллокси периферийными фрагментами (**95h**) существует в твердом состоянии в спиральном колончатом упорядочении, которое преобразуется в мезофазе в неупорядоченные гексагональные колонки. Облучение светом с $\lambda = 366$ нм в мезофазе тристирилтриазина с девятью алкоксигруппами (**95k**) активизирует реакцию частичной циклодимеризации. Поскольку процесс диффузии в димерах очень неэффективен, то граница между облученной и исходной фазами ЖК сохраняется даже в расплавленном состоянии.

В твердом состоянии соединение оказалось фотостабильным, димеризация происходит только тогда, когда подвижность молекул усиливается, например, в мезофазе. Таким образом, соединение, вероятно, можно будет использовать для оптической записи информации на ЖК-материалах [30].

Meier H. и др. [110] синтезировали трис (стирил-стирил)-1,3,5-триазины (**98l, m**) с интересной формой замещения (схема 29): алкоксильные боковые цепи присоединены по 2,5-позициям внутренних бензольных колец, входящих в сопряженную цепь ветвей звездообразного соединения, а не в периферию молекулы. Эти соединения обладают нематическими мезофазами.

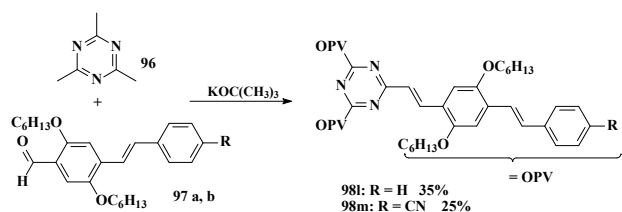


Схема 29

У (**98l**): $T_{пл} = 95\text{ }^\circ\text{C}$ – N_D . – $T_{пр} = 107\text{ }^\circ\text{C}$ и у (**98m**) нематическая фаза существует между $210\text{ }^\circ\text{C}$ и $236\text{ }^\circ\text{C}$. Периферийные цианогруппы придают (**98m**) молекуле акцепторно-донорно-акцепторный характер, в результате чего значительно повышается температура фазового перехода. Переохлаждение и высокие значения $\Delta H = 35\text{ kJmol}^{-1}$ (**98l**) и $49,8\text{ kJmol}^{-1}$ для изотропизации указывают на N_{col} -природу мезофазы. ЖК-фазы этих соединений являются светочувствительными. Облучение УФ ($\lambda = 366\text{ nm}$) или дневным светом приводит к нарушению структуры мезофазы из-за образования межмолекулярно С–С-сшитых олигомеров и полимеров. Это может быть полезно для методов визуализации с помощью жидких кристаллов. В кристаллическом состоянии облучение провоцирует хемоселективное $[2\pi + 2\pi]$ циклоприсоединение между внутренними, более полярными двойными связями с региоселективностью голова к хвосту и стереоселективным

сохранением соотношения *син*- и *транс*-конфигурации олефиновых связей в циклобутанах.

Звездообразные меламины с 2,4,6-триамино-1,3,5-триазиновым ядром (**100**) обычно получают путем нуклеофильного замещения атомов хлора в хлориде циануровой кислоты с анилинами (**99a-d**) (схема 30) [30]. Такие меламины (табл.), если замещены тремя диалкоксифенильными группами [111], проявляют энантиоморфные мезофазы независимо от длины периферийных заместителей. У образцов (**100a**) и (**100b**) в поле зрения поляризационного микроскопа наблюдаются веерные текстуры, в то время как соединение с гексадецильными цепями (**100c**) показывает ломаную, пеструю (мозаичную) текстуру. Неспособность после охлаждения кристаллизоваться наблюдается для всех соединений. Температуры просветления уменьшаются с увеличением длины углеводородных радикалов.

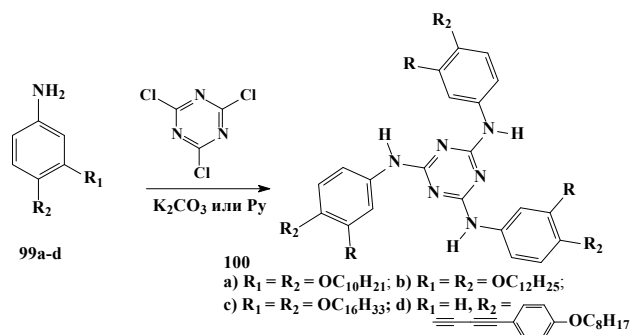


Схема 30

Рентгеноструктурные исследования показывают для соединения (**100b**) разупорядоченную Col_{hd} структуру мезофазы, но у гексадецил-замещенного (**100c**) наблюдается Col_{ro} -мезофаза. С помощью рентгеновской дифракции авторы [112] показали, что подобные соединения формируют в мезофазе неупорядоченные Col_h -структуры. Это определяется сочетанием двух принципов формирования данной надмолекулярной структуры, анизотропией формы и возникновением межмолекулярных водородных связей, которые позволяют контролировать формирование в мезофазе колончатых структур.

Температуры фазовых переходов трис-3,4-диалкоксиярилмеламинов (**100a-c**) и их смесей (1:1) с немезогенными* соединениями по [30]

Соединение	T _{пл} , °C	T _{пр.} , °C	Структура мезофазы
100a	70,4	154,6	Col _{hd}
100b	54,4	90,8	Col _{hd}
100c	68,4	76,9	Col _{ro}
100a + 101a	32,4	64,8	Col _{hd}
100a + 101b	34,5	75,1	Col _{hd}
100a + 101c	18,7	73,6	Col _{hd}
100a + 101d	62,2	88,7	Col _{hd}
100a + 102	68,1	110,4	SmA
100b + 102	68,6	115,9	SmA
100b + 103	93,7	147,2	Col _r

Примечание: * – Немезогенные соединения: (**101a**) – 3,5-ди-децилокси, (**101b**) – 3,5-дидодецилокси-, (**101c**) – 3,5-дигекса-децилокси-, (**101d**) – 3,4-дидодецилокси бензойные кислоты, (**102**) – 2,4,7-тринитрофлуоренон, (**103**) – (2,4,7-тринитрофлоренилиден) малодинитрил.

Шестикратно замещенные алкокси-группами 2,4,6-триариламино-1,3,5-триазины (**100a-c**) являются системами с открытыми боковыми («open-sided») ядрами, которые имеют способность к образованию Col-мезофаз из отдельных компонентов, а также позволяют провести стыковку другого компонента с участком молекулярного распознавания, расположенного во внутренней сфере ядра [113].

Мезоморфные агрегаты (**100a-c**) в качестве доноров электронов и немезогенный акцептор 2,4,7-тринитрофлуорен-9-он (**102**) формируют энантиотропные мезофазы между 68 °C и 115 °C со смектической структурой. Оба перехода смещаются в область более высоких температур, когда в качестве акцептора используется (2,4,7-тринитрофлорелиден)малодинитрил (**103**) (табл.). Кроме того, структура мезофазы меняется на прямоугольную колончатую. Даже немезоморфный 2,4,6-триаиламино-1,3,5-триазин (**100e**) (R₁ = H, R₂ = OC₁₂H₂₅) в смеси с ТНФ дает наряду со смектической Col-мезофазу [114].

Полимеризация мезогенных соединений является важным этапом при подготовке анизотропных материалов [30]. Упорядоченный массив мезогенных мономеров в ЖК-состоянии может быть полимеризован, что приводит к стабильным полимерным материалам с двумерным или трехмерным порядком [115, 116]. Так, дифенилдиацетилен с октилокси цепью и

аминогруппой в периферийных позициях конденсируют с цианурхлоридом в присутствии карбоната калия с получением целевого звездообразного соединения (**100d**), состоящего из ядра меламина с тремя жесткими ветвями дифенилацетилена и октилокси цепями на периферии. Он демонстрирует переход в кристаллическую фазу при 189 °C с последующим преобразованием ее в Col_r- мезофазу при 197 °C. Дальнейшее нагревание приводит к термической полимеризации при 280 °C. Когда ЖК-фазу охлаждают до комнатной температуры, текстура мезофазы сохраняется. УФ-облучение в ЖК-состоянии приводит к получению полимера с упорядоченной структурой. Аналогичные соединения без алкокси боковых заместителей или без дифенилдиацетиленовых ветвей, подсоединенных через эфирные связи к триазину, не показывают мезоморфных свойств. Предполагалось, что для формирования мезофазы наличие внешних бензольных колец должно быть существенным. Но, как показали исследования, похожие соединения (**100e-g**) с различными алкоксифенильными группами на периферии, полученные на основе индуцированной конденсации с соответствующими анилинами, не показывают термотропной ЖК-фазы. Смеси их с ТНФ в молярном соотношении 1:1 при повторном нагреве и охлаждении, по данным ДСК, дают только переход мезофаза – изотропная жидкость при 121 °C (**100e**, R₂ = декади-1,3-инил), 130 °C (**100f**, R₂ = додека-1,3-диинил) и 137 °C (**100g**, R₂ = тетрадека-1,3-диинил) [116]. По данным поляризационной микроскопии (ПОМ) они показывают в ЖК-состоянии типичные текстуры Col- мезофаз, которые сохраняются даже при комнатной температуре. По данным рентгено-структурного анализа (РСА) наблюдается дальний порядок колонок с межколоночным шагом 35,3 Å (**100f**). УФ-облучение (**100f**) в ЖК-состоянии при 125 °C приводит к полимеру в результате олигомеризации через диацетиленовые фрагменты. Олигомеры по-прежнему показывают ЖК-поведение, похожее на поведение мономеров, но с гораздо более высокой вязкостью жидкокристаллического образца [30].

Lee C. H. и его коллеги сообщили о пошаговом экономично выгодном синтезе с высокими выходами дендронов и дендримеров на основе триазина [117].

Эта стратегия представляет интерес, так как она не связана со стадией какой-либо защиты или ее снятия с реакционных групп. Добавление разбавленного раствора диоксидамина в CH_2Cl_2 к разбавленному раствору хлорида циануровой кислоты в CH_2Cl_2 в присутствии триэтиламина при охлаждении льдом с последующим перемешиванием реакционной массы при 25°C в течение 24 часов, дает дизамещенный хлорид триазины (**104a**) ($\text{R}_1\text{-Cl}$) (схема 31). Для удаления HCl , образующегося в ходе реакции, добавлялся избыток водного раствора KOH . При обработке соединения (**104a**) избытком пиперазина в тетрагидрофуране получают амин $\text{R}_1\text{-NH}$ (**105a**) с

прекрасным выходом. Обработкой хлорангидрида циануровой кислоты соединением (**105a**), используя ту же схему реакции (условия синтеза: Et_3N , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KOH}$), можно получить высшие аналоги хлорида циануровой кислоты $\text{R}_2\text{-Cl}$ (**104b**).

Высшие аналоги производных амина $\text{R}_2\text{-NH}$ (**105b**) были получены с помощью реакции $\text{R}_2\text{-Cl}$ с пиперазином таким же образом, как описано для (**105a**). Реакцией хлорангидрида (**104a**) с амином (**105a**) в ТГФ при 70°C в течение 20 часов получают дендример R_2NR_2 (**106**). Аналогичные дендроны: $\text{R}_3\text{-Cl}$, $\text{R}_3\text{-NH}$, $\text{R}_4\text{-Cl}$ и $\text{R}_4\text{-NH}$ и дендримеры: $\text{R}_3\text{-N}\sim\text{N}\text{-R}_3$ и $\text{R}_4\text{-N}\sim\text{N}\text{-R}_4$ были синтезированы аналогичным образом.

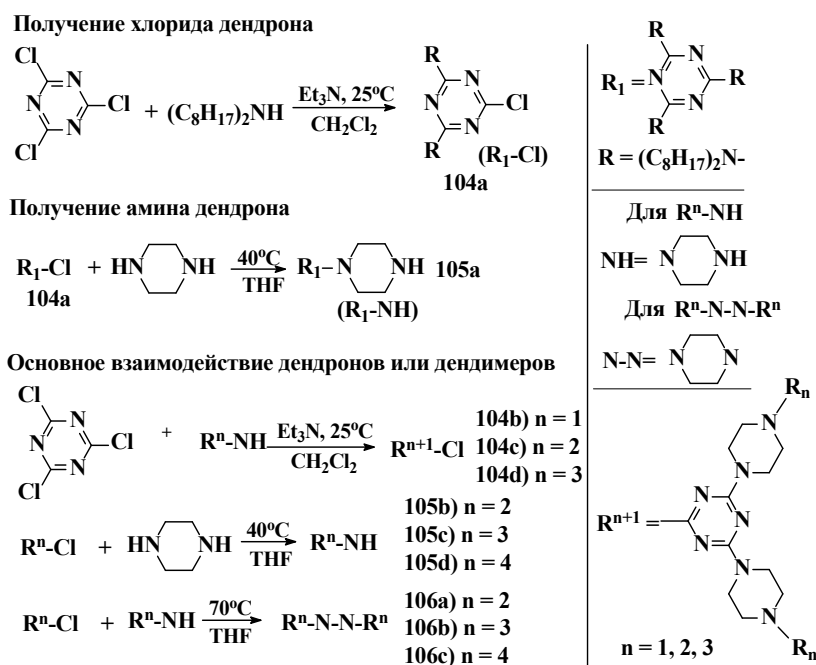


Схема 31

Среди этих соединений дендрон $\text{R}_4\text{-Cl}$ показывает монотропной колончатый переход в узком диапазоне с сосуществованием кристаллической фазы, $\text{R}_4\text{-NH}$ обнаруживает прямоугольную *Col*-мезофазу, а дендример $\text{R}_4\text{-N}\sim\text{N}\text{-R}_4$ проявляет монотропный колончатый мезоморфизм с гексагональной упаковкой колонок. Геометрически оптимизированные структуры $\text{R}_4\text{-Cl}$ и $\text{R}_4\text{-NH}$ показали эллиптическую форму, однако их фазовое поведение различно. Возможно, образование межмолекулярных водородных связей между N и H атомами пиперазиновых фрагментов отвечает за прямоугольное упорядочение колонок у $\text{R}_4\text{-NH}$.

Оптимизированная конформация $\text{R}_4\text{-N}\sim\text{N}\text{-R}_4$ показала почти круглую форму, что способствует гексагональному упорядочению, в то время как более эллиптическая форма $\text{R}_4\text{-NH}$ благоприятствует образованию прямоугольной структуры мезофазы [118]. Эти нетрадиционные звездообразные соединения, как ожидается, будут перспективны в дополнение к их обычному применению в качестве дендримеров для использования в ряде некоторых передовых приложений в силу их термически контролируемой морфологии, а также поэтапного экономически выгодного синтеза.

Смешанные гетероциклы. Все примеры, рассмотренные выше, относятся к ЗДМ, образованным отдельными видами гетероциклических ядер и фрагментов. Но имеются примеры, в которых такие мезогены синтезированы с использованием различных типов гетероциклических фрагментов.

Так, 1,3,5-триазиновое симметрично замещенное тремя триазольными фрагментами кольцо было использовано для увеличения и расширения сопряженной системы центрального ядра дискотических молекул (**108a-c**) (схема 32) [119].

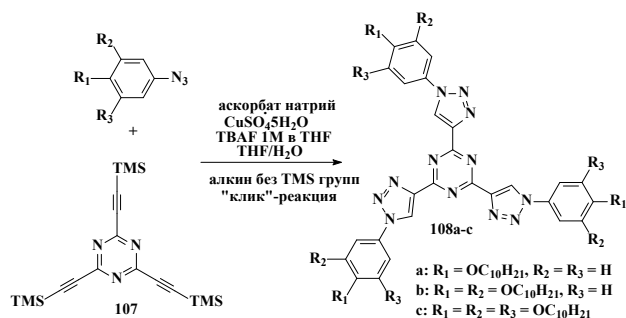


Схема 32

ЗДМ с таким расширенным гетероциклическим ядром часто демонстрируют люминесцентные свойства в силу их удлиненной цепи сопряжения [120]. Трис-(триазолил)-триазиновое ядро существенно электроно-дефицитно, и, предсказуемо, молекулы обладают люминесцентными свойствами в видимой области как в растворе, так и в тонких пленках. Стратегия синтеза таких звездообразных соединений представляет интерес, так как реакции протекают в одном реакторе в одну стадию при снятии трех защитных групп с алкинов с помощью «Click» реакции (схема 32). Здесь периферийные триалкоксибензольные блоки прикреплены непосредственно к триазольным кольцам. Все синтезированные звездообразные соединения (**108a-c**) формируют колончатые мезофазы при комнатной температуре.

Недавно, следуя такой же стратегии синтеза (схема 33), были получены две другие подобные серии соединений с одинаковыми центральными ядрами [121]. Эти звездообразные соединения (**109a-c** и **110a-c**) по сравнению с предыдущей

серией (**108a-c**) содержат в каждой ветви дополнительно бензоилоксигруппу. Звездообразные производные, содержащие от шести до девяти терминальных цепочек по периферии молекулы (**109b, c** и **110b, c**), показывают гексагональную *Col*-мезофазу. Интересно, что молекулы стремятся принять полярную конформацию, а не аполярную C_3 -конформацию, и образуют в каждой индивидуальной колонке димерные пластинки с антипараллельной ориентацией двух молекул.

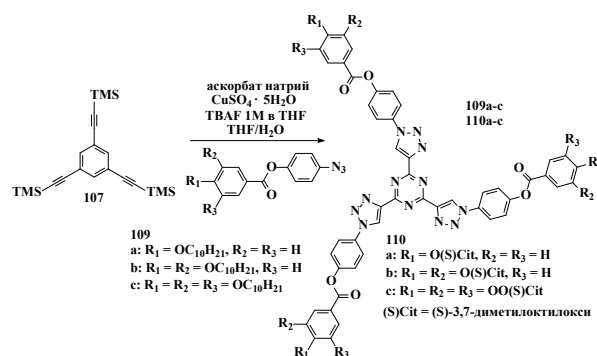


Схема 33

Эти соединения также обладают свечением в синей области, но с меньшим квантовым выходом, чем у (**108a-c**). Для всех трех серий электроно-дефицитное ядро связано с электроно-донорными алкокси-терминальными группами через сопряженные связи таким образом, что такие ЗДМ могут действовать в качестве сольватохромных зондов (эффект сольватохромии связан с влиянием полярности растворителя на положение, интенсивность и форму полос поглощения в ИК- и электронных спектрах поглощения [29]). Интересно отметить, что соединения (**108a-c**) в действительности показывают положительный сольватохромный эффект, в то время как производные трис-(триазолил)-триазина (**109a-c**) и (**110a-c**) – отрицательный, указывая, что молекулы (**108a-c**) обладают менее полярным основным состоянием, чем соединения двух других серий. Таким образом, пленки соединений этих двух рядов легче ориентируются в электрическом поле, чем пленки звездообразных соединений (**108a-c**) [29].

Авторами работы [122] были синтезированы дискотические соединения в виде трилистника (аналоги звезд) на основе 1,3,5-триазинового центрального ядра (схема 34). Три 3,6-ацилокси-замещенных карбазольных фрагмента напрямую связаны с триазиновым кольцом, образуя симметричную структуру. 3,6-Диацил карбазол (**111**) был получен по реакции Фриделя – Крафтса взаимодействием карбазола с ацилхлоридом. Обработка (**111**) гидроксидом калия приводит к соли (**112**), которая в реакции с хлоридом циануровой кислоты дает целевое соединение (**113**). Это соединение также способствует формированию высокоупорядоченных *Col*- мезофаз.

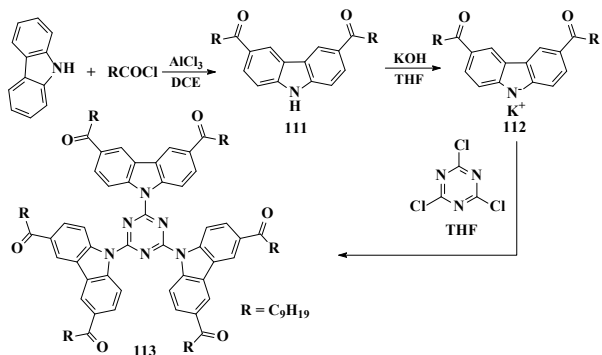


Схема 34

Позднее Kato Т. с сотрудниками описали синтез винтообразных *ЗДМ* (**114a-c**), (**115**) и (**116**) [123], способных к переносу заряда. Все соединения были получены с помощью Pd-катализируемой реакции с общим промежуточным производным триазина (**117**), который в свою очередь был синтезирован из 2-бром-5-циано тиофена с помощью реакции тримеризации, катализируемой трифторметан-сульфокислотой (схема 35). π -Акцепторный характер центрального 1,3,5-триазинового ядра и π -донорное поведение фенильных, тиофеновых и карбазольных групп делают эти молекулы амбиполярными. Тройные ароматические блоки присоединены к триазиновому ядру, который образует электроно-функциональную октаполярную π -сопряженную структуру. Все эти молекулы агрегируют с образованием *Col*-мезофаз и проявляют ожидаемые по теоретическим расчетам транспортные свойства носителей заряда.

Представленные экспериментальные результаты явно указывают на существенное влияние молекулярного дизайна на фотопроводящие свойства, а также на особенности проявления мезоморфизма у этой серии соединений и в сравнении с аналогом (**116**), не содержащим тиофенового фрагмента.

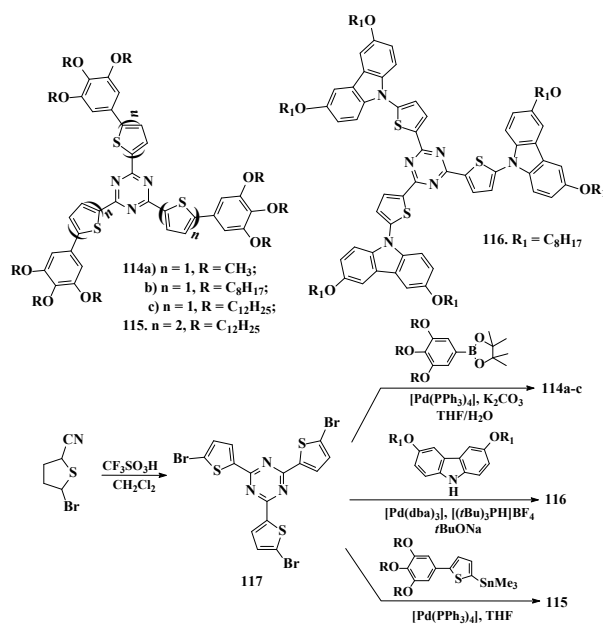


Схема 35

Тройное аннелирование 1,2,4-триазолами 1,3,5-триазина приводит к получению S_3 -симметричных трис-триазолотриазинов (ТТТ) (**118**) [30]. До недавнего времени были известны только два соединения, содержащие ядро ТТТ, (рис. 6). В то время как структура первого (**118a**, $R = NH_2$), о которой сообщалось в [124, 125] остается неоднозначной, трифенил-ТТТ (Huisgens) [126] имеет структуру (**119**, $R = C_6H_5$). Трис-триазолотриазины (**120**) с 1,2,3-триазольными кольцами до сих пор неизвестны.

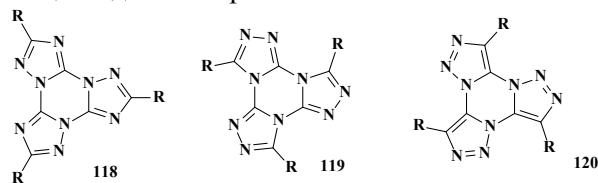


Рис. 6. S_3 -симметричные трис-триазолотриазины

Трифенил-ТТТ (**118b**, R = C₆H₅) был получен с выходом 46 % путем термической циклоконденсации (**121a**, R₁=R₂=H) при 230–270 °С. Эта процедура также применялась к 3,5-дихлор-1,2,4-триазолу [127], а также к 3-хлор-4-гексилороксибензилтриазолу (**121b**, **c**) [128] (схема 36).

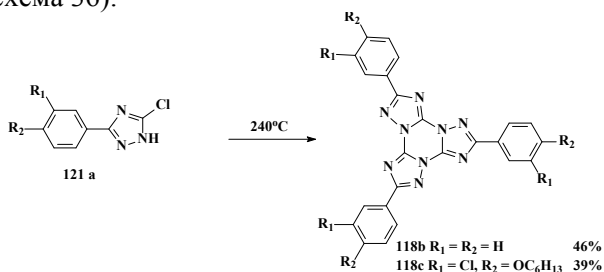


Схема 36

По схеме 37 с использованием стратегии Huisgen R. [126] были получены с разумными выходами трис-триазолтриазины с алкокси периферийными цепями [128, 129]. Тройное нуклеофильное замещение атомов хлора в хлориде циануровой кислоты производным (**122**) с последующим раскрытием кольца тетразолов с отщеплением азота и последующим замыканием кольца дает тристриазолтриазиновые структуры (**123**) (схема 37).

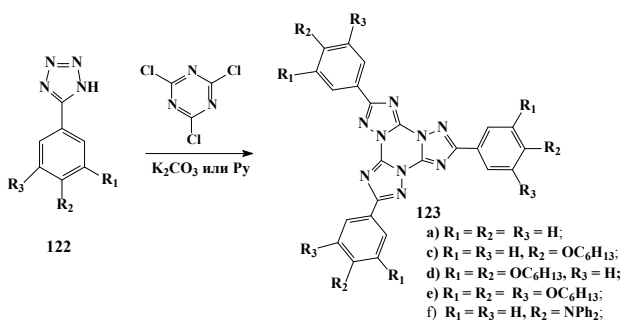


Схема 37

Рентгеноструктурный анализ [129] трис-*n*-метоксибензил производного (**123b**, R₁ = R₃ = H, R₂ = OCH₃) показывает, что периферийные кольца находятся в неплоской конформации по отношению к ядру молекулы (углы поворота относительно ядра в среднем составляют 19°, 29° и 62°). Молекулярная упаковка формируется в основном за счет Ван-дер-ваальсовых и дипольных взаимодействий. Производные трис-

триазолотриазина с одной алкокси-группой в положении 4 бензольных колец немезоморфны, но они образуют устойчивые молекулярные стекла с T_g = 55,4 °С (**123c**, R₂ = О-гексил), 46,7 °С (**123g**, R₂ = О-октил) и 70,3 °С (**123h**, R₂ = О-додецил). Это еще раз свидетельствует об отсутствии агрегации в твердом состоянии. Но ТТТ (**123i**) с двумя додецилокси углеводородными радикалами на периферии образует ЖК-фазу между 92,2 °С и 207,6 °С с гексагональной Col-структурой мезофазы (по данным ПОМ и РСА). Поскольку параметр решетки (равный 30,4 Å по данным РСА) меньше, чем молекулярный диаметр Ван-дер-ваальса в наиболее вытянутой *транс*-конформации, то можно говорить либо о перекрывании периферийных цепей, либо об их сворачивании. Согласно результатам исследования TGA, разложение производных ТТТ начинается только выше 400 °С [129], но, как известно из сообщения Тартаковского В.А. [127], при 350 °С в течение 30 минут возможна термическая перегруппировка (**123a**) в асимметричный изомер типа ванны (**124**) (схема 38) [30].

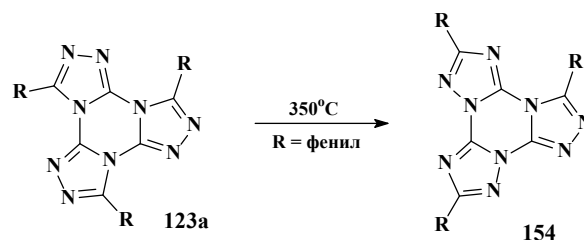


Схема 38

В работе [129] приведен также синтез других звездообразных дискотических соединений на основе трис-[1,2,4]триазоло[1,3,5]триазинового ядра. Соединения были синтезированы по модифицированной методике Huisgen R. [126]. Сначала тетразолы (**125a-e**) получали из соответствующих цианидов. Затем реакция (**125a-e**) с хлорангидридом циануровой кислоты в присутствии K₂CO₃ в бутаноне давала целевые трис-триазолтриазины (**126a-e**) (схема 39). Соединения с моноалкилированными терминальными заместителями серии (**126a-e**) являются кристаллическими и не проявляют мезоморфных свойств; однако биалкилированное производное (**126e**) обнаруживает стабильную гексагональную Col-мезофазу.

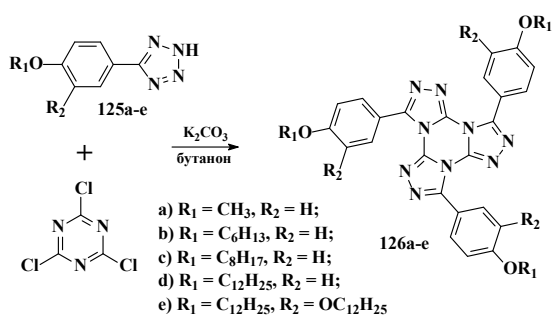


Схема 39

Кроме того, соединение (**126e**) обладает сильной синей флуоресценцией как в растворе, так и твердой фазе. Высокая температурная стабильность соединения ($>400\text{ }^\circ\text{C}$), облегчает пленкообразующие свойства. Высокий энергетический барьер (щель) между НОМО и LUMO орбиталями соединения (**126e**) повышает перспективность его использования в качестве синего принимающего эмиттера (излучателя) в электролюминесцентных устройствах [130].

Гетероциклы с фрагментами трифенилена. Используя «Click» химию, авторы работы [131] синтезировали звездообразное дискотическое соединение на основе трифенилена (**128**), имеющего на периферии молекулы шесть фрагментов 1,2,3-триазола (схема 40).

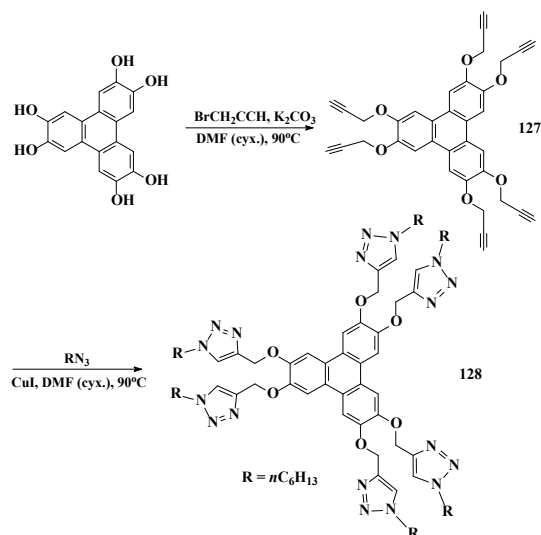


Схема 40

Включение триазольных групп приводит к стабилизации *Col*-мезофаз (мезофаза существует вплоть до комнатных температур) и формированию органо-гелей в циклогексане и смешанном растворителе (гексан : дихлорметан, 4:1 об./об.). Кроме того, у электроно-богатого производного трифенилена (**128**) были обнаружены полезные свойства, которые были использованы для создания эффективного, чувствительного флуоресцентного датчика для обнаружения нитроароматических взрывчатых веществ (таких как тринитротолуол, динитротолуол, пикриновая кислота и др.) за счет легкого образования комплексов с переносом заряда с дефицитными по электронам нитроароматическим соединениям [132].

Недавно авторами работы [133] была синтезирована новая серия ЗДМ с триазиновым ядром и периферией, включающей трифениленовые фрагменты (схема 41). Синтез проводился в несколько стадий. Периферийный трифениленовый фрагмент (**131**) с выходом 80 % получали взаимодействием моногидрокси-пентапентил-окситрифенилена (**129**) с этиловым эфиром бромуксусной кислоты дальнейшим воздействием на полученный продукт гидразин гидратом. Триазиновые фрагменты с альдегидными группами (**134**, **137**, **139**) синтезированы из хлорангидрида циануровой кислоты, в котором атомы хлора могут быть замещены селективно. Целевые производные триазина (**135**, **138**, **140**) получены реакцией конденсации в метаноле в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты производного трифенилена (**131**) с производными триазина (**134**, **137**, **139**).

Было установлено [133], что 1,3,5-замещенный триазин-мономер (**7**) не обладает ЖК-свойствами, тогда как триазин замещенный двумя или тремя фрагментами трифенилена (**138**) и (**140**) проявляет мезоморфизм *Col*-типа в диапазоне $57\text{ }^\circ\text{C}$ и $182\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Таким образом, проявление мезоморфизма в этом ряду соединений зависит от числа трифениленовых фрагментов в молекуле: чем их больше, тем условия формирования мезофазы лучше.

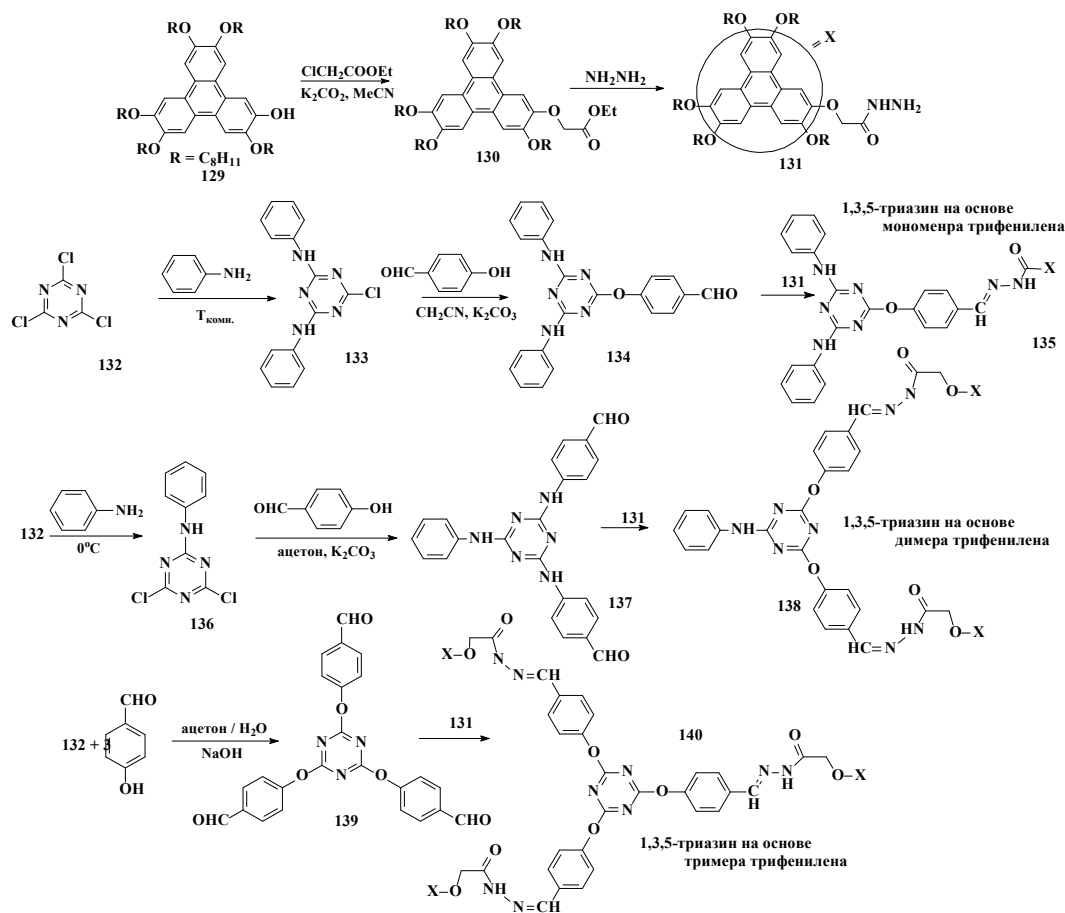


Схема 41

Следует остановиться еще на одной работе, в которой описываются синтез и исследование ЗДМ на основе производных тетрафенилэтиленов, содержащих в своей структуре в качестве периферии фрагменты замещенного трифенилена, а в спейсерах, соединяющих центр с периферией молекулы, – фрагменты триазола (схема 42) [134].

Бромпроизводное (142) 2-гидрокси-3,6,7,10,1-пента-кис-гексилоситрифенилена (141) получали действием на (141) при нагревании 1,6-дибромгексаном в среде ацетона с добавлением карбоната калия. Полученное соединение очищали посредством колоночной хроматографии на силикагеле из смеси растворителей CH_2Cl_2 : петролейный эфир (2:1) и затем использовали в следующей стадии синтеза промежуточного продукта (143). Его синтезировали, смешивая (142) со стехиометрическим количеством азид

натрия в ДМФА, перемешивая смесь при нагревании в течение 24 часов.

После хроматографической очистки и перекристаллизации производное трифенилена (143) использовали в синтезе конечного продукта (146), которое получали, действуя производным трифенилена (143) на производное тетрафенилэтилена (145) в смеси тетрагидрофурана с водой (2:1) в присутствии $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и аскорбата натрия, при комнатной температуре. Результаты показали, что звездообразное соединение (146) обладает эффектом агрегационно индуцированной эмиссии, но не проявляет мезоморфизм. Но тем не менее удалось индуцировать у него Col-мезоморфизм в смеси с 2,4,7-тринитрофлуореноном (ТНФ), который образует с (146) комплекс с переносом заряда.

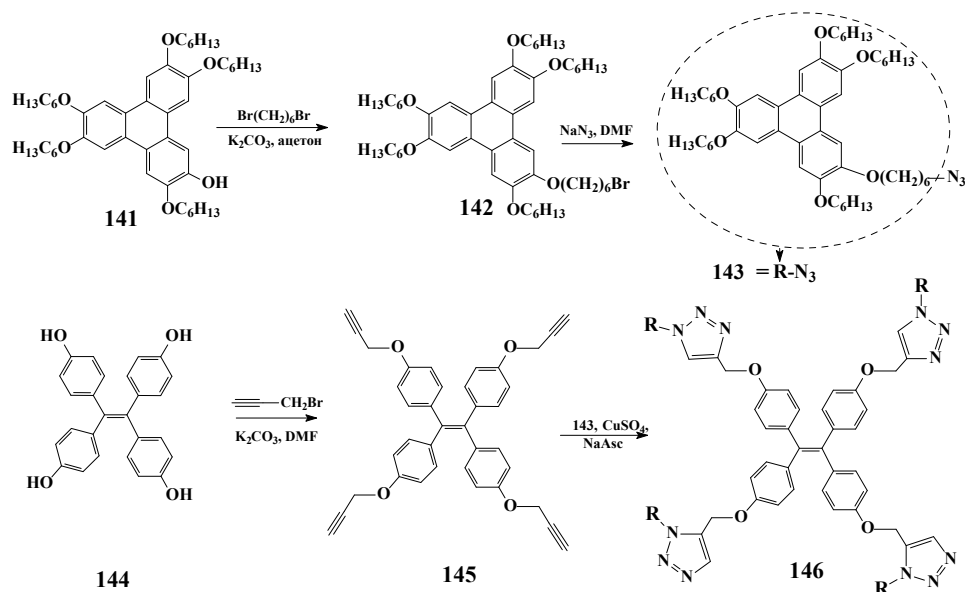


Схема 42

Заключение

В настоящем обзоре основное внимание уделено молекулярному дизайну звездообразных гетероциклических дискотических мезогенов, проявляющих термотропный мезоморфизм, анализу теоретических исследований по прогнозу мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, применимости одного из методов прогнозирования мезоморфизма к звездообразным ДМ.

Основная часть обзора посвящена анализу методов синтеза гетероциклических звездообразных дискотических мезогенов: трехлучевых, типа квадрата и усеченного треугольника, поскольку они представляют интерес для практического использования.

Также проанализированы методы синтеза и влияние строения соединений на проявление мезоморфизма по мере увеличения числа гетероатомов в молекуле: пиридины, пиримидины, пиазины, пирролы, тиофены, карбазолы, порфирины, фталоцианины, имидазолы, оксадиазолы, триазолы, триазины, триазол-триазины, смешанные структуры и их аналоги. Показаны преимущества применения звездообразных ДМ на основе гетероциклов. Имеется большое количество соединений с характерными свойствами, которые важны для конкретного применения, но из-за их физической природы они не могут быть пригодны для конкретных приложений. Например, наиболее

высокие подвижности носителей заряда получены в высокоупорядоченных монокристаллических материалах (например, у кристаллов рубрена до $15 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{С}^{-1}$) [135], но эти материалы на практике не могут быть использованы в связи с ограничением контроля морфологии. Поэтому поиск новых ЗДМ с универсальными прикладными свойствами особенно актуален. Изложенные в обзоре сведения необходимы для более точного установления корреляций между строением ЗДМ и проявлением мезоморфизма и соответствующих свойств. Этот обзор будет полезен для исследователей, работающих в области жидких кристаллов и наноматериалов, сможет предоставить некоторые ключевые идеи в попытке создания новых звездообразных дискотических мезогенов разнообразного строения, будет способствовать развитию новых синтетических подходов, предлагающих альтернативу обычным методам синтеза колончатых ЖК, что позволит увеличить структурное разнообразие молекул подобного типа простым доступным способом, уменьшающим количество стадий в синтезах.

Работа поддержана Минобрнауки РФ НИР № 4.106.2014К в рамках выполнения гос. задания Минобрнауки РФ и совместной Программой Минобрнауки РФ и DAAD «Михаил Ломоносов».

Список литературы / References

1. Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A. Liquid crystals of disc-like molecules // *Pramana*. 1977. Vol. 9, № 5. P. 471–480.
2. Taylor G. H. Formation of anisotropic spherules in the vitrinite fraction during the coking of coal // *Fuel*. 1961. Vol. 40. P. 465–469.
3. Sergeev S., Pisula W., Geerts Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic simiconductors // *Chem. Soc. Rev.* 2007. Vol. 36. P. 1902–1929.
4. Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 38–68.
5. Kumar S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects // *Chem. Soc. Rev.* 2006. Vol. 35. P. 83–109.
6. Аконова О. Б., Усольцева Н. В. Дискотические мезогены: от мономеров к полимерам и дендримерам. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2010. 106 с. [Akopova O. B., Usol'tseva N. V. Diskoticheskie mezogeny: ot monomerov k polimeram i dendrimeram (Discotic mesogens: from monomers to polymers and dendrimers). Ivanovo: Ivanovo State University, 2010. 106 p. (in Russian)].
7. Mishra A., Bäuerle P. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51. P. 2020–2067.
8. Beltrán E., Serrano J. L., Sierra T., Giménez R. Functional star-shaped tris(triazolyl)triazines: columnar liquid crystal, fluorescent, solvatofluorochromic and electrochemical properties // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 7797–7805.
9. Bonifazi D., Mohnani S., Llanes-Pallas A. Supramolecular Chemistry at Interfaces: Molecular Recognition on Nanopatterned Porous Surfaces // *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. P. 7004–7025.
10. Lehmann M. Liquid crystals. Materials design and self-assembly // *Topics in current chemistry* / ed. C. Tschierske. Berlin – Heidelberg : Springer-Verlag, 2012. Vol. 318. P. 193–224.
11. Yang F., Xie J., Guo H., Xu B., Li C. Novel discotic liquid crystal oligomers: 1,3,5-triazine-based triphenylene dimer and trimer with wide mesophase // *Liq. Cryst.* 2012. Vol. 39, № 11. P. 1368–1374.
12. Панулов Ю. Г., Виноградова М. Г. Исследование связи свойств веществ со строением молекул на основе феноменологической модели молекулы как системы взаимодействующих атомов // *ЖФХ*. 1996. Т. 70, № 6. С. 1059–1065. [Panulov U.G., Vinogradova M. G. Study of relation of substances properties with a molecular structure, based on the phenomenological model of a molecule as a system of interacting atoms // *Russian J. Phys. Chem. A*. 1996. Vol. 70, Iss. 6. P. 984–990].
13. Maier W., Saupe A. Eine einfache molekulare theorie des nematischen kristallinflussigen Zustandes // *Z. Naturforsch.* 1958. Bd. 13a, № 7. S. 564–566; Maier W., Saupe A. Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen Kristallinflussigen Phase 1 // *Z. Naturforsch.* 1959. Bd. 14a, № 10. S. 822–829; Maier W., Saupe A. Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen Kristallinflussigen Phase 2 // *Z. Naturforsch.* 1960. Bd. 15a, № 4. S. 287–292.
14. Pappalardo M., Milardi D., La Rosa C., Zannoni C., Rizzarelli E., Grasso D. A molecular dynamics study on the conformational stability of PrP 180–193 helix II prion fragment // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 390, Iss. 4–6. P. 511–516.
15. Соцкий В. В. Опыт применения графических контроллеров к решению задач молекулярной динамики // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2011. Вып. 3(37). С. 76–83. [Sotsky V. V. Opyt primeneniya graficheskikh kontrollerov k resheniyu zadach molekulyarnoy dinamiki (Experience in GPU applying to molecular dynam) // *Zhidkie kristalli i ikh prakticheskoe ispol'zovanie* (Russ. J. Liq. Cryst. & Appl.). 2011. Iss. 3(37). P. 76 – 83. (in Russian)].
16. Berardi R., Orlandi S., Zannoni C. Orientational order of solutes in liquid crystals: The effect of distributed electric quadrupoles // *Liq. Cryst.* 2005. Vol. 32, № 11–12. P. 1427–436.
17. Muccioli L., Berardi R., Orlandi S., Ricci M., Zannoni C. Molecular properties and stacking of 1-substituted hexa-alkoxy-triphenylenes // *Theor. Chem. Acc.* 2007. Vol. 117. P. 1085–1092.
18. Шестакова Р. Г., Просочкина Т. Р., Токунова Э. Ф., Тюрин Л. А., Кантор Е. А. Зависимость строение-жидкокристаллическая активность в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений // *ЖОХ*. 2006. Т. 76, Вып. 4. С. 648–653. [Shestakova R. G., Prosochkina T. R., Tokunova A.F., Tyurina L. A., Kantor E. A. Structure-mesomorphic activity relationship in the series of nitrogen-containing heterocyclic compounds // *Rus. J. General Chem.* 2006. Vol. 76, № 4, P. 615–620].
19. Потемкин В. А. Пространственные характеристики молекул в прогнозе физико-химических свойств веществ молекулярной структуры : автореф. дис. канд. хим. наук. Челябинск, 1998. 20 с. [Potemkin V. A. Prostranstvennyye kharakteristiki molekul v prognoze fiziko-khimicheskikh svoystv veshchestv molekulyarnoy struktury (Spatial characteristics of the molecules in the prediction of physico-chemical properties of the molecular structure) : avtoreferat diss kand. khim. nauk. Chelyabinsk, 1998. 20 p. (in Russian)].
20. Белик А. В., Потемкин В. А., Гревцева Ю. Н. Моделирование плотности жидких кристаллов. 2,3,5,6-Тетра-*n*-октаноилоксигидрохинон // *ДАН*.

1992. Т. 327, № 2. С. 226–227. [Belyk A. V., Potemkin V. A., Grevtzeva U. N. Simulation density of liquid crystals 2,3,5,6-tetra-*n*-oktanoyoxyhydroquinone // Academy of Sciences reports (Russ.). 1992. Vol. 327, № 2. P. 226–227.]
21. Марков В. М. Новые критерии степени симметрии и хиральности молекул : автореф. дис. канд. хим. наук. Челябинск, 2001. 23 с. [Markov V. M. Novye kriterii stepeni simmetrii i khiral'nosti molekul (New criteria of symmetry and chirality degrees of molecules) : avtoferat diss.... канд. khim. nauk. Chelyabinsk, 2001. 23 s. (in Russian)].
22. Барташевич Е. В. Непараметрическая модель расчета пространственных характеристик молекул : автореф. дис. канд. хим. наук. Челябинск, 2001. 16 с. [Bartashevich E.V. Neparametricheskaya model' rascheta prostranstvennykh kharakteristik molekul (Non-parametric model for the calculation of molecules'spatial characteristics) : avtoferat diss. канд. khim. nauk. Chelyabinsk, 2001. 16 p. (in Russian)].
23. Аكوпова О. Б. Закономерности связи молекулярного строения дискотических соединений с проявлением термотропного мезоморфизма : дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2009. 502 с. [Akopova O. B. Zakonomernosti svyazi molekulyarnogo stroeniya diskoticheskikh soedineniy s proyavleniem termotropnogo mezomorfizma (Legitimacies of the molecular structure of discotic compounds with the manifestation of thermotropic mesomorphism) : Diss. ... dokt. khim. nauk. 2008. 502 p. (in Russian)].
24. Аكوпова О. Б., Пестов С. М. Успехи в конструировании и синтезе хиральных дискотических мезогенов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 4. С. 20–33. [Akopova O. B., Pestov S. M. Uspekhi v konstruirovanii i sinteze khiral'nykh diskoticheskikh mezogenov (Progress in the design and synthesis of chiral discotic mesogens) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Russ. J. Liq. Cryst. & Appl.). 2012. Iss. 4. P. 20–33. (in Russian)].
25. Аكوпова О. Б., Аков Д. А. Программа для ЭВМ «СМР ChemCard». № Гос. Рег. 2012610165, 10.01.2012. [Akopova O. B., Akov D. A. Programma dlya EVM «СМР ChemCard» (Programme for IBM «СМР ChemCard»). № Gos. Reg. 2012610165, 10.01.2012. (in Russian)].
26. Ковалева М. И., Аكوпова О. Б. Звездообразные дискотические мезогены // Матер. VII студ. междунар. заочн. научно-практич. конф. Новосибирск : Изд. «СибАК», 2013. С. 222–233. <http://www.sibac.info/>; [Kovaleva M. I., Akopova O. B. Zvezdoobraznye diskoticheskie mezogeny (Star-shaped discotic mesogens) // Materialy VII studencheskoy mezhdunar. zaочноy nauchno-praktich. конф. Novosibirsk: Izd. «SibAK» (Materials of VII International student scientific and practical conference. Novosibirsk), 2013. P. 222–233. <http://www.sibac.info/> (in Russian)].
27. Ковалева М. И., Аكوпова О. Б., Груздев М. С. Конструирование, прогноз мезоморфизма и синтез звездообразных производных трифенилена // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 4. С. 73–80. [Kovaleva M. I., Akopova O. B., Gruzdev M. S. Konstruirovanie, prognoz mezomorfizma i sintez zvezdoobraznykh proizvodnykh trifenilena (Design, prognosis of mesomorphism and synthesis of star-shaped triphenylene derivatives) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Russ. J. Liq. Cryst. & Appl.). 2013. Iss. 4. P. 73–80. (in Russian)].
28. Attias A. J., Cavalli C., Donnio B., Guillon D., Hapiot P., Malthête J. Columnar mesophase from a new disc-like mesogen based on a 3,5-dicyano-2,4,6-tristyrylpyridine core // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 375–384.
29. Roy B., De N., Majumdar Krishna C. Advances in Metal-Free Heterocycle-Based Columnar Liquid Crystals // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 14560–14588.
30. Detert H., Lehmann M., Meier H. Star-Shaped Conjugated Systems // Materials. 2010. Vol. 3. P. 3218–3330.
31. Achelle S., Ramondenc Y., Marsais F., Plé N. Star- and Banana-Shaped Oligomers with a Pyrimidine Core: Synthesis and Light-Emitting Properties // Eur. J. Org. Chem. 2008. № 18. P. 3129–3140.
32. Garcia Martinez A., Herrera Fernandez A., Moreno Jimenez F. Garcia Fraile A., Subramanian L. R., Hanack M. On the mechanism of the reaction between ketones and trifluoromethanesulfonic anhydride. An improved and convenient method for the preparation of pyrimidines and condensed pyrimidines // J. Org. Chem. 1992. Vol. 57. P. 1627–1630.
33. Müller T. J. J., Braun R., Ansorge M. A novel three-component one-pot pyrimidine synthesis based upon a coupling-isomerization sequence // Org. Lett. 2000. Vol. 2. P. 1967–1970.
34. Asahina Y., Kuroda E. Über eine Bildungsweise der substituierten Pyridine // Chem. Ber. 1914. Bd. 47. S. 1815–1820.
35. Lin Y.-C., Lai C.K., Chang Y.-C., Liu K.-T. Formation of hexagonal columnar phases by heterocyclic pyrimidine derivatives // Liq. Cryst. 2002. Vol. 29. P. 237–242.
36. Itami K., Yamazaki D., Yoshida J.-I. Pyrimidine-core extended pi-systems : general synthesis and interesting fluorescent properties // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 15396–15397.
37. Schomaker J. M., Delia T. J. Arylation of Halogenated Pyrimidines via a Suzuki Coupling Reaction // J. Org. Chem. 2001. Vol. 66. P. 7125–7128.

38. Behun J. D., Kann P. T. Thermal and oxidation stability of high-temperature functional fluids // *Am. Chem. Soc.* 1963. Vol. 8. P. 117–136.
39. Electrophotographic material containing organic photoconductive compounds Gevaert Photo-Produkten N.V. BE 595696 19610201, 1961. CAN 58:14918.
40. Yabe M.; Fugono M. // *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2005243266 A 20050908*. 2005. CAN 143:275313.
41. Takahashi T., Satake K. Syntheses of Heterocyclic Compounds of Nitrogen. LXXIX Photosensitizing Dyes. (8) // *Yakugaku Zasshi*. 1952. Vol. 8. P. 1188–1192. CAN 47:44597.
42. Zerban G. Styrylsubstituierte Aromaten mit langen Alkoxyseitenketten : PhD thesis. University of Mainz, Germany, 1991.
43. Sienkowska M. J., Monobe H., Kaszynski P., Shimizu Y. Photoconductivity of Liquid Crystalline Derivatives of Pyrene and Carbazole // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17. P. 1392–1398.
44. Bai R., Li S., Zou Y., Pan C., Xie P., Kong B., Zhou X., Zhang R. Synthesis and characterization of a trefoil-shaped liquid crystal based on 1,3,5-triazine with carbazole groups // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28. P. 1873–1876.
45. Manickam M., Belloni M., Kumar S., Varshney S. K., Rao D. S. S., Ashton P. R., Preece J. A., Spencer N. The first hexagonal columnar discotic liquid crystalline carbazole derivatives induced by noncovalent π - π interactions // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. P. 2790–2800.
46. Donovan K. J., Scott K., Somerton M., Preece J., Manickam M. Transient photocurrents in a charge transfer complex of trinitrofluorenone with a carbazole substituted discotic liquid crystal // *Chem. Phys.* 2006. Vol. 322. P. 471–476.
47. Gómez-Lor B., Alonso B., Omenat A., Serrano J. L. Electroactive C_3 -symmetric discotic liquid-crystalline triindoles // *Chem. Commun.* 2006. P. 5012–5014.
48. Talarico M., Termine R., García-Frutos E. M., Omenat A., Serrano J. L., Gómez-Lor B., Golemme A. New Electrode-Friendly Triindole Columnar phases with High Hole Mobility // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 6589–6591.
49. García-Frutos E. M., Pandey U. K., Termine R. et al. // *Angew. Chem.* 2011. Vol. 123. P. 7537–540.
50. Garcia-Frutos E., Pandey U., Termine R., Omenat A., Barbera J., Serrano J., Golemme A., Gomez-Lor B., High charge mobility in discotic liquid-crystalline triindoles: Just a core business? // *Angew. Chem. Int.* 2011. Ed. 50, № 32. P. 7399–7402.
51. Demenev A., Eichhorn S. H., Taerum T., Perepichka D. F., Patwardhan S., Grozema F. C., Siebbeles L. D. A., Klenkler R. Quasi temperature independent electron mobility in hexagonal columnar mesophases of an H-bonded benzotrithiophene derivative // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 1420–1428.
52. Taerum T., Lukoyanova O., Wylie R. G., Perepichka D. F. Synthesis, polymerization, and unusual properties of new star-shaped thiophene oligomers // *Org. Lett.* 2009. Vol. 11. P. 3230–3233.
53. Sienkowska M. J., Monobe H., Kaszynski P., Shimizu Y. Photoconductivity of Liquid Crystalline Derivatives of Pyrene and Carbazole // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17. P. 1392–1398.
54. Goodby J. W., Robinson P. S., Teo B.-K., Cladis P. E. The discotic phase of uro-porphyrin I octa-n-dodecyl ester // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1980. Vol. 56. P. 303–309.
55. Li J., Xin H., Li M. Synthesis and mesomorphic behaviour of novel discotic meso-tetra (3,4,5-n-trialkoxybenzoylamino-phenyl)porphyrins // *Liq. Cryst.* 2006. Vol. 33. P. 913–919.
56. Zhou X., Kang S. W., Kumar S., Li Q. Self-assembling discotic liquid crystal porphyrin into more controllable ordered nanostructure mediated by fluorophobic effect // *Liq. Cryst.* 2009. Vol. 36. P. 269–274.
57. Krafft M. P., Riess J. G. Chemistry, Physical Chemistry, and Uses of Molecular Fluorocarbon–Hydrocarbon Diblocks, Triblocks, and Related Compounds—Unique “Apolar” Components for Self-Assembled Colloid and Interface Engineering // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, Iss. 5. P. 1714–1792.
58. Castella M., López-Calahorra F., Velasco D., Finkelmann H. The first asymmetrically beta-polysubstituted porphyrin-based hexagonal columnar liquid crystal // *Chem. Commun.* 2002. P. 2348–2349.
59. Kahl S. B., Schaeck J. J., Koo M. S. Improved Methods for the Synthesis of Porphyrin Alcohols and Aldehydes from Protoporphyrin IX Dimethyl Ester and Their Further Modification // *J. Org. Chem.* 1997. Vol. 62. P. 1875–1880.
60. Sato K., Itoh Y., Aida T. Columnarly assembled liquid-crystalline peptidic macrocycles unidirectionally orientable over a large area by an electric field // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 13767–13769.
61. Bechtold H., Eccher J., Faria G. C., Gallardo H., Molin F., Gobo N. R. S., de Oliveira K. T., von Seggern H. New Columnar Zn-Phthalocyanine Designed for Electronic Applications // *J. Phys. Chem. B.* 2012. Vol. 116. P. 13554–13560.
62. Cristiano R., Westphal E., Bechtold I. H., Bortoluzzi A. J., Gallardo H. Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine // *Tetrahedron.* 2007. Vol. 63. P. 2851–2858.
63. De Oliveira K. T., de Assis F. F., Ribeiro A. O., Neri C. R., Fernandes A. U., Baptista M. S., Lopes N. P., Serra O. A., Iamamoto Y. J. Synthesis of phthalocyanines-ALA conjugates: Water-soluble

- compounds with low aggregation // *J. Org. Chem.* 2009. Vol. 74. P. 7962–7965.
64. Lee H. K., Lee H., Ko Y. H., Chang Y. J., Oh N. K., Zin W. C., Kim K. Synthesis of a Nanoporous Polymer with Hexagonal Channels from Supramolecular Discotic Liquid Crystals // *Angew. Chem.* 2001. Vol. 113, Iss. 14. P. 2741–2743.
65. Ishida Y. Organic Zeolite Analogues Based on Multi-Component Liquid Crystals: Recognition and Transformation of Molecules within Constrained Environments // *Materials*. 2011. Vol. 4. P. 183–205.
66. Wang C. S., Jung G. Y., Hua Y. L., Pearson C., Bryce M. R., Petty M. C., Batsanov A. S., Goeta A. E., Howard J. A. K. An Efficient Pyridine- and Oxadiazole-Containing Hole-Blocking Material for Organic Light-Emitting Diodes: Synthesis, Crystal Structure, and Device Performance // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. P. 1167–1173.
67. Schulz B., Bruma M., Brehmer L. Aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s as advanced materials // *Adv. Mater.* 1997. Vol. 9. P. 601–613.
68. Thelakkat M., Schmidt H. W. Low Molecular Weight and Polymeric Heterocyclics as Electron Transport/Hole-blocking Materials in Organic Light-emitting Diodes // *Polym. Adv. Technol.* 1998. Vol. 9. P. 429–442.
69. Zhang Y. D., Jespersen K. G., Kempe M., Kornfield J. A., Barlow S., Kippelen B., Marder S. R. Columnar discotic liquid-crystalline oxadiazoles as electron-transport materials // *Langmuir*. 2003. Vol. 19, № 4. P. 6534–6536.
70. Cristiano R., Santos D. M. P. D. O., Gallardo H. 1,4-diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds // *Liq. Cryst.* 2005. Vol. 32. P. 7–14.
71. Varghese S., Kumar N. S. S., Krishna A., Rao D. S. S., Prasad S. K., Das S. Formation of highly luminescent supramolecular architectures possessing columnar order from octupolar oxadiazole derivatives: hierarchical self-assembly from nanospheres to fibrous gels // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 2064–2073.
72. Yelamaggad C. V., Achalkumar A. S., Rao D. S. S., Prasad S. K. Luminescent, liquid crystalline tris(N-salicylideneaniline)s: Synthesis and characterization // *J. Org. Chem.* 2009 Vol. 74. P. 3168–3171.
73. Westphal E., Bechtold I. H., Gallardo H. Synthesis and optical/thermal behavior of new azo photoisomerizable discotic liquid crystals // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43. P. 1319–1328.
74. Ryu M. H., Choi J. W., Cho B. K. Design, synthesis, and self-assembly behavior of C₃-symmetry discotic molecules via click chemistry // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, № 9. P. 1806–1810.
75. Choi J. W., Han J. H., Ryu M. H., Cho B. K. Oblique Columnar Assemblies of Polycatenar Molecules via Click Chemistry // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011. Vol. 32 P. 781–782.
76. Ryu M. H., Choi J. W., Kim H. J., Park N., Cho B. K. Complementary Hydrogen Bonding Between a Clicked C₃-Symmetric Triazole Derivative and Carboxylic Acids for Columnar Liquid-Crystalline Assemblies // *Angew. Chem.* 2011. Vol. 123, Iss. 25. P. 5855–5858.
77. Shen Z., Burrows P. E., Bulovic N., Forrest S. R., Thompson M. E. Three-color, tunable, organic light-emitting devices // *Science* 1997. Vol. 276. P. 2009–2011.
78. Cammidge A. N., King A. M. Model studies towards liquid crystalline dendrimers with mesogenic repeat units throughout the structure // *Tetrahedron Lett.* 2006. Vol. 47. P. 5569–5572.
79. Wolff J., Siegler F., Matschiner R., Wortmann R. Optimized Two-Dimensional NLO Chromophores with Threefold Symmetry Axis // *Angew. Chem.* 2000. Vol. 112. P. 1494–1498.
80. Wolff J., Siegler F., Matschiner R., Wortmann R. Optimized Two-Dimensional NLO Chromophores with a Threefold Symmetry Axis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39. 1436–1439.
81. Chérioux F., Mailotte H., Audebert P., Zyss J. Synthesis and characterisation of an octupolar polymer and new molecular octupoles with off-resonant third order optical nonlinearities // *Chem. Commun.* 1999. Iss. 20. P. 2083–2084.
82. Chen H. F., Yang S. J., Tsai Z. H., Hung W. Y., Wang T. C., Wong K. T. The relationship between follistatin and chronic low-grade inflammation in women with polycystic ovary syndrome // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. P. 8112–8118.
83. Lee C. J., Lee S. J., Chang J. Y. Synthesis of a polymerizable discotic liquid crystalline compound with a 1,3,5-triazine core // *Tetrahedron Lett.* 2002. Vol. 43. P. 3863–3866.
84. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals / eds. D. S. Chemla, J. Zyss. Academic Press, New York, 1987. Vol. 2. 276 p.
85. Jeong H. C., Piao M. J., Lee S. H., Jeong M. Y., Kang K. M., Park G., Jeon S. J., Cho B. R. Octupolar Dendrimers with Large First Hyperpolarizability // *Adv. Funct. Mater.* 2004. Vol. 14. P. 64–70.
86. Zheng W., Wong N. B., Li W. K., Tian A. Theoretical Studies on the Nonlinear Optical Properties of Octupolar Tris-triazines // *J. Chem. Theory Comput.* 2006. Vol. 2, Iss. 3. P. 808–814.
87. Kotha S.; Kashinath D.; Kumar S. Synthesis of liquid crystalline materials based on 1,3,5-trihenylbenzene and 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine // *Tetrahedron Lett.* 2008. Vol. 49. P. 5419–5423.
88. Murase T.; Fujita M. Highly Blue Luminescent Triazine-Amine Conjugated Oligomers // *J. Org. Chem.* 2005. Vol. 70. P. 9269–9278.

89. Anderson H. L., Anderson S., Sanders J. K. M. Ligand binding by butadiyne-linked porphyrin dimers, trimers and tetramers // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 1995. № 18. P. 2231–2245.
90. Wortmann R., Glania C., Krämer P., Matschiner R., Wolff J. J., Kraft S., Treptow B., Barbu E., Längle D., Görlitz G. Non-Dipolar Structures with Threefold Symmetry for Nonlinear Optics // *Chem. Eur. J*. 1997. Vol. 3. P. 1765–1773.
91. Lee H., Kim D., Lee H.-K., Qiu W., Oh N.-K., Zin W.-C., Kim K. Discotic liquid crystalline materials for potential nonlinear optical applications: synthesis and liquid crystalline behavior of 1,3,5-triphenyl-2,4,6-triazine derivatives containing achiral and chiral alkyl chains at the periphery // *Tetrahedron Lett*. 2004. Vol. 45. P. 1019–1022.
92. Lee C.-H.; Yamamoto T. A New Class of Star-Shaped Discotic Liquid Crystal Containing a 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazine Unit as a Core // *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 2002. Vol. 75. P. 615–618.
93. Lee C.-H.; Yamamoto T. Synthesis of Liquid-Crystalline, Highly Luminescent pi-Conjugated 1,3,5-Triazine Derivatives by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 2002. Vol. 378. P. 13–21.
94. Lee C. J., Lee S. J., Chang J. Y. Synthesis of a polymerizable discotic liquid crystalline compound with a 1,3,5-triazine core // *Tetrahedron Lett*. 2002. Vol. 43. P. 3863–3866.
95. Lee S. J., Chang J. Y. Molecular ordering of photoreactive nonmesogenic 1,3,5-triazine compounds into columnar mesophases by charge transfer interaction // *Tetrahedron Lett*. 2003. Vol. 44. P. 7493–7497.
96. Majumdar K. C., De N., Roy B., Bhaumik A. Synthesis and mesophase characterisation of a series of new triazine-based disc-shaped molecules // *Liq. Cryst*. 2010. Vol. 37. P. 1459–1464.
97. Kotha S., Kashinath D., Kumar S. Synthesis of liquid crystalline materials based on 1,3,5-triphenylbenzene and 2,4,6-triphenyl-1,3,5-s-triazine // *Tetrahedron Lett*. 2008. Vol. 49, Iss. 37. P. 5419–5423.
98. Shu W., Valiyaveetil S. Intramolecular hydrogen bond assisted planarization and self-assembly of simple disc-shaped molecules in mesophases // *Chem. Commun*. 2002. P. 1350–1351.
99. Lee H., Kim D., Lee H. K. Discotic liquid crystalline materials for potential nonlinear optical applications: synthesis and liquid crystalline behavior of 1,3,5-triphenyl-2,4,6-triazine derivatives containing achiral and chiral alkyl chains at the periphery // *Tetrahedron Lett*. 2004. Vol. 45, Iss. 5. P. 1019–1022.
100. Holst H. C., Pakula T., Meier H. Liquid Crystals in the Series of 2,4,6-Tristyryl-1,3,5-triazines // *Tetrahedron*. 2004. Vol. 60. P. 6765–6775.
101. Meier H., Lehman M., Holst H. C., Schwcppe D. Star-shaped Conjugated Compounds Forming Nematic Discotic Systems // *Tetrahedron*. 2004. Vol. 60. P. 6881–6888.
102. Castagna R., Lucchetta D. E., Vita F., Criante L., Greci L., Simoni F. Haloalkane-based polymeric mixtures for high density optical data storage // *Opt. Mater*. 2008. Vol. 30. P. 1878–1882.
103. Shibaev V., Bobrovsky A., Boiko N. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties // *Prog. Polym. Sci*. 2003. Vol. 28. P. 729–836.
104. Vasconcelos U. B., Dalmolin E., Merlo A. A. Synthesis and thermal behavior of new N-heterotolan liquid crystals // *Org. Lett*. 2005. Vol. 7. P. 1027–1030.
105. Lee C. H., Yamamoto T. Synthesis and characterization of a new class of liquid-crystalline, highly luminescent molecules containing a 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine unit // *Tetrahedron Lett*. 2001. Vol. 42. P. 3993–3996.
106. Grundmann C.; Ulrich H., Kreutzberger A. Über Triazine. IV. Mitteil.: Phenyltriazin // *Chem. Ber*. 1953. Vol. 86. P. 181–186.
107. Elias H.-G., Greth E. Triazin-polymere 1. Poly(vinylphenylen)triazine // *Makromol. Chem*. 1969. Vol. 123. P. 203–222.
108. Meier H.; Holst H. C.; Oehlhof A. Star-shaped Compounds with a 1,3,5-Triazine Core // *Eur. J. Org. Chem*. 2003. P. 4173–4180.
109. Holst H. C., Pakula T., Meier H. Liquid crystals in the series of 2,4,6-tristyryl-1,3,5-triazines // *Tetrahedron*. 2004. Vol. 60. P. 6765–6775.
110. Meier H., Lehmann M., Holst H. C., Schwoppe D. Star-shaped conjugated compounds forming nematic discotic systems // *Tetrahedron*. 2004. Vol. 60. P. 6881–6888.
111. Goldmann D.; Janietz D.; Festag R., Schmidt C., Wendorff J. H. New disc-shaped triarylamino-1,3,5-triazines with heteroaromatic central cores // *Liq. Cryst*. 1996. Vol. 21. P. 619–623.
112. Goldmann D.; Dietel R.; Janietz D, Schmidt C., Wendorff J. H. Sheet-shaped mesogens based on 1,3,5-triazines: variation of columnar mesophases through intermolecular hydrogen bonding // *Liq. Cryst*. 1998. Vol. 24. P. 407–411.
113. Goldmann D.; Janietz D.; Schmidt C.; Wendorff J. H. Induction of lamellar mesomorphic structures in columnar-phase-forming 1,3,5-triazines through charge-transfer interactions with electron acceptors // *Angew. Chem*. 2000. Vol. 112. P. 1922–1925; *Angew. Chem. Int. Ed*. 2000. Vol. 39. P. 1851–1854.
114. Janietz D., Goldmann D., Schmidt C., Wendorff J. H. Control of mesomorphic structures of 1,3,5-triazines through molecular shape and intramolecular functionalization // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*. 1999. Vol. 332. P. 2651–2658.

115. Lee C. J., Lee S. J., Chang J. Y. Synthesis of a polymerizable discotic liquid crystalline compound with a 1,3,5-triazine core // *Tetrahedron Lett.* 2002. Vol. 43. P. 3863–3866.
116. Lee S. J., Chang J. Y. Molecular ordering of photoreactive nonmesogenic 1,3,5-triazine compounds into columnar mesophases by charge transfer interaction // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. P. 7493–7497.
117. Lai L. L., Lee C. H., Wang L. Y., Cheng K.-L., Hsu H.-F. Star-Shaped Mesogens of Triazine-Based Dendrons and Dendrimers as Unconventional Columnar Liquid Crystals // *J. Org. Chem.* 2008. Vol. 73, Iss. 2. P. 485–490.
118. Foster E. J., Lavigueur C., Ke Y., Williams C. E. Self-assembly of hydrogen-bonded molecules: discotic and elliptical mesogens // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 4062–4068.
119. Beltrán E., Serrano J. L., Sierra T., Giménez R. Tris(triazolyl)triazine via click-chemistry: a C₃ electron-deficient core with liquid crystalline and luminescent properties // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12. P. 1404–1407.
120. Valeur B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications.* Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto, 2001. 399 p.
121. Beltrán E., Serrano J. L., Sierra T., Giménez R. Functional star-shaped tris(triazolyl)triazines: columnar liquid crystal, fluorescent, solvatofluorochromic and electrochemical properties // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 7797–7805.
122. Bai R., Li S., Zou Y., Pan C., Xie P., Kong B., Zhou X., Zhang R. Synthesis and characterization of a trefoil-shaped liquid crystal based on 1,3,5-triazine with carbazole groups // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28, Iss. 12. P. 1873–1876.
123. Yasuda T., Shimizu T., Liu F., Ungar G., Kato T. Electro-functional octupolar π -conjugated columnar liquid crystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, Iss. 34. P. 13437–13444.
124. Hofmann K. A., Ehrhart O. Melamazin aus Hydrazinsalz und Dicyandiamid // *Chem. Ber.* 1911. Bd. 44. S. 2713–2717.
125. Kaiser D. W., Peters G. A., Wystrach V. P. *Chemistry of Dicyandiamide.* V. Structures of Guanazo- and Pyro-Guanazoles, and Reaction of Dicyandiamide with 3-Amino-5-Substituted-1,2,4,4H-Triazoles // *J. Org. Chem.* 1953. Vol. 18. P. 1610–1615.
126. Huisgen R., Sturm H. J., Seidel M. Ringöffnender azole. V. Weitere reaktionen der tetrazole mit electrophilen agenzien // *Chem. Ber.* 1961. Bd. 94. P. 1555–1562.
127. Tartakovsky V. A., Frumkin A. E., Churakov A. M., Strelenko Yu. A. New approaches to synthesis of tris[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazines // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2005. Vol. 54. P. 719–725.
128. Borchmann D., Kratochwil M., Glang S., Detert H. Tris-triazolotriazines – A novel core for fluorescent discotic liquid crystals // *Proceed. of the 38th Topical Meeting on Liquid crystals.* Mainz, 2010. P. 133 – 138.
129. Cristiano R., Gallardo H., Bortoluzzi A. J., Bechtold I. H., Campos C. E. M., Longo R. L. Tris-triazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals // *Chem. Commun.* 2008. Iss. 41. P. 5134–5136.
130. Lee M. T., Chen H.-H., Liao C.-H., Tsai Ch.-H., Chen C.-H. Stable styrylamine-doped blue organic electroluminescent device based on 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl) anthracene // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, Iss. 15. P. 3301–3303.
131. Bhalla V., Singh H., Kumar M., Prasad S. K. Triazole-modified triphenylene derivative: self-assembly and sensing applications // *Langmuir.* 2011. Vol. 27. P. 15275–15281.
132. Shanmugaraju S., Joshi S. A., Mukherjee P. S. Fluorescence and visual sensing of nitroaromatic explosives using electron rich discrete fluorophores // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 9130–9138.
133. Yang F., Xie J., Guo H., Xu B., Li C. Novel discotic liquid crystal oligomers: 1,3,5-triazine-based triphenylene dimer and trimer with wide mesophase // *Liq. Cryst.* 2012. Vol. 39, № 11. P. 1368–1374.
134. Yu W.-H., Chen Ch., Hu P., Wang Bi-Qin, Redshaw C., Zhao Ke-Qing. Tetraphenylethene–triphenylene oligomers with an aggregation-induced emission effect and discotic columnar mesophase // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3, Iss. 33. P. 14099–14105.
135. Sundar V. S., Zaumseil V., Podzorov V., Menard E., Willet R. L., Someya T., Gershenson E., Rogers J. A. Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals // *Science.* 2004. Vol. 303. P. 1644–1646.

Поступила в редакцию 23.05.2014 г.