

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Макаров Михаил Викторович

**Арилферроцены как структурные блоки для создания
жидкокристаллических материалов**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2005

Работа выполнена на химическом факультете Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
В. П. Дядченко

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
В. Г. Ненайденко

кандидат химических наук, старший
научный сотрудник
С. И. Торгова

Ведущая организация: Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Защита диссертации состоится 27 апреля 2005 года в 11⁰⁰ на заседании
диссертационного совета Д 501.001.69 по химическим наукам при Московском
государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва.
Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Автореферат разослан 25 марта 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.69
доктор химических наук



Т. В. Магдесиева

2005-4
40934

2024478
1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из типов жидких кристаллов (ЖК) являются так называемые *каламитические* ЖК. Молекулы таких веществ имеют стержнеобразную форму и чаще всего содержат бензольные кольца, так или иначе включенные в структуру молекулы. Возможность проявления ЖК свойств данным соединением зависит от способности молекул вещества к межмолекулярным взаимодействиям, приводящим к ассоциации молекул. Для образования мезофазы (т.е. ЖК) такие взаимодействия должны быть некоей оптимальной силы. Очень слабые межмолекулярные взаимодействия, как и слишком сильные не дают возможности реализоваться мезофазе. Обычно эффективность межмолекулярных взаимодействий возрастает с увеличением числа групп $-C_6H_4-$, входящих в состав молекулы, причем особенно сильно, если молекулы каламитических мезогенов содержат 4,4'-дизамещенный 1,1'-бифенильный фрагмент. Положительный эффект дают дополнительные бензольные кольца, присоединенные с помощью "мостиковых" групп (например, $-N=CH-$, $-OC(O)-$).

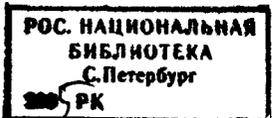
Очень сильное, а порой радикальное, влияние на тип мезофаз и температурный интервал их существования оказывают присутствие металла в молекуле мезогена. Весьма привлекательна в этом отношении ферроценильная группа. С одной стороны, она легко поляризуема, что должно положительно сказываться на мезогенности соединения. С другой стороны, ферроценильная группа весьма объемна, и поэтому может влиять на тип ЖК фаз, образуемых данным мезогеном.

Хорошо известно, что ЖК проявляют так называемый "динамический эффект рассеяния". Такие материалы незаменимы в электрооптических устройствах (дисплеях). Наличие в молекуле мезогена ферроценильного фрагмента, содержащего атом железа, позволяет сообщить ЖК материалу также магнитооптические свойства. Это, безусловно, расширяет сферы применения ЖК. Присущие производным ферроцена обратимые ред-окс превращения предполагают возможность использования ферроценсодержащих ЖК в качестве электронных переключателей в микросхемах.

До последнего времени были известны только такие мезогены на базе ферроцена и бифенила, в которых эти два фрагмента структуры разделены "мостиковой" группой (чаще всего $-COO-$). В то же время, в случае производных ферроценилбифенила, в которых бифенильный и ферроценильный фрагменты связаны непосредственно, создаются наилучшие условия для передачи электронных влияний вдоль молекулы. Такая передача электронных эффектов способствует поляризации молекулы и, как следствие этого, межмолекулярной ассоциации. То же относится и к производным ферроценилтерфенила, содержащего три непосредственно связанных фрагмента $-C_6H_4-$. Однако остов терфенила никогда ранее не использовался для создания ферроценсодержащих ЖК.

Таким образом, молекулярный дизайн ферроценсодержащих мезогенов, включающий варьирование последовательности и мотива связывания ферроценильной, фенильных и "мостиковых" групп, а также варьирование заместителя во втором Sr кольце ферроценового фрагмента – представляет весьма актуальную задачу.

Синтетические подходы к замещенным производным ферроценилбифенила и -терфенила, на базе которых могут быть созданы ЖК, разработаны недостаточно. Практически неисследованы соответствующие производные 1,1'-дизамещенных ферроценов. Поэтому ферроценильные производные би- и терфенила труднодоступны, а следовательно, мало изучены.



Серьезным препятствием, стоящим на пути к необходимым производным ферроценилбифенила и -терфенила, является синтез 4,4'-дизамещенных бифенилов. Наиболее рентабелен синтез этих соединений, исходя из дешевого бифенила, реакциями электрофильного замещения. Однако такие реакции в ряду бифенила приводят к смесям изомеров, разделение которых представляет собой нелегкую задачу. Поэтому актуальной является разработка надежных методов синтеза 4,4'-дизамещенных производных бифенила. Эти методы должны базироваться на реакциях замещения и давать нужный изомер в индивидуальном состоянии.

Цель работы. Исследовать методически новые подходы к созданию ферроценосодержащих мезогенов, используя в качестве структурных блоков остовы ферроценилбифенила и -терфенила. Для этого:

- разработать рентабельные методы синтеза 4,4'-дизамещенных производных с помощью реакций электрофильного замещения в ядре бифенила;
- разработать методы синтеза производных ферроценилбифенила и ферроценилтерфенила с помощью реакций арилирования и кросс-сочетания;
- исследовать синтетические подходы к 1'-алкил-1-арилферроценам;
- на базе разработанных методов синтезировать арилферроцены "каламитического" типа: $\text{Fc}-(\text{C}_6\text{H}_4)_m-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ (I), варьируя при этом число фенильных групп, природу и мотив связывания "мостиковых" групп (Y);
- модифицировать соединения (I) путем введения алкильной группы во второе C_5H_5 кольцо ферроценильного фрагмента;
- изучить влияние числа групп $-\text{C}_6\text{H}_4-$, мотива встройки "мостиковой" группы и заместителя во втором циклопентадиенильном кольце ферроцена на характер и температурный интервал существования ЖК фаз полученных мезогенов.

Научная новизна и практическая ценность работы. Найдены методические приемы, позволяющие синтезировать производные ферроценилбифенила и -терфенила, которые включают три стратегически варибельных участка молекулы: связь фенил-фенил, "мостиковая" группа, второе C_6 кольцо ферроценового фрагмента. Эти методические приемы позволяют расширить возможности молекулярного дизайнера с целью разработки новых ферроценосодержащих мезогенов.

Разработаны удобные методики синтеза различных 4,4'-дизамещенных бифенилов, исходя из дешевого бифенила. Этот результат важен как для синтеза ЖК на базе ферроценилбифенила и -терфенила, так и для других применений соединений ряда бифенила.

Разработан метод синтеза ферроценильных производных бифенила арилированием ферроцена тетрафторборатами бифенилдиазония.

Впервые синтезированы *трис*(4-ферроценилфенил)бороксиды – удобные предшественники ферроценилбифенилов и -терфенилов. Эти борсодержащие реагенты открывают путь к разнообразным ферроценосодержащим соединениям, в том числе и ЖК.

Установлено, что производные ферроцена, содержащие терфенильный фрагмент, проявляют более выраженный мезоморфизм, чем их бифенильные аналоги. Ферроценильный фрагмент влияет на тип мезофазы: его присутствие в молекуле благоприятствует формированию нематической фазы.

Найдено, что большое влияние на возможность появления ЖК свойств оказывают природа и мотив связывания "мостиковой" группы Y в соединениях $\text{Fc}-(\text{C}_6\text{H}_4)_m-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{Alk}$ (I). Влияние этой группы на мезогенные свойства производных терфенила ($m = 3$) менее выражено, чем в случае бифенильных аналогов ($m = 2$).

Показано, что введение короткой алкильной цепи в незамещенное C_5H_5 кольцо мезоморфных производных терфенила (I) приводит к появлению, помимо нематической, также и смектической фазы. Данный вариант модификации структуры открывает новые возможности для эффективного регулирования свойств ферроценосодержащих мезоморфных материалов.

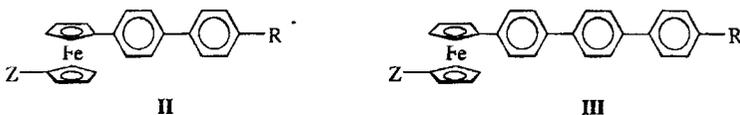
Апробация работы. Результаты работы докладывались на Конференции-конкурсе молодых ученых ИНЭОС РАН (2002) и III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003).

Публикации. Результаты диссертации изложены в 4 публикациях, включающих 3 статьи и тезисы 1 доклада.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на _____ страницах и проиллюстрирована _____ схемами, _____ рисунками и _____ таблицами. Список литературы включает _____ наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В настоящей работе исследованы синтетические подходы к соединениям типа II и III, в которых ферроценильная группа непосредственно связана, соответственно, с би- и терфенильным фрагментом, и изучено термическое поведение полученных соединений.



Z = H, ацил, алкил

Заместитель R способствует поляризации молекулы II или III и содержит дополнительные группы $-C_6H_4-$, отделенные от би- и терфенильного фрагмента “мостиковой” группой ($-CH=N-$, $-OC(O)-$, $-NHC(O)-$). Введение заместителя Z во второе C_5H_5 кольцо соединений II и III должно понижать температуру фазовых переходов $K \rightarrow N$ или $K \rightarrow S$.

Соединения типа II и III предоставляют принципиально новые возможности в поиске ЖК материалов, поскольку содержат значительно удаленные пространственно переменные концы молекулы: R и Z.

Мы разработали синтетические подходы к соединениям II и III и нашли, что при надлежащем выборе заместителя R эти соединения обнаруживают ЖК свойства.

Синтез. До настоящего времени были известны только пять соединений из группы ферроценилбифенидов и всего один их терфенильный аналог.

В настоящее время известны два подхода, которые можно использовать для синтеза ферроценильных производных бифенила и терфенила: арилирование ферроцена солями арилдиазония и реакции кросс-сочетания.

Использование реакций кросс-сочетания для синтеза производных ферроценилбифенила имеет ряд существенных недостатков. Исходные производные

ферроцена, применяемые в реакциях кросс-сочетания, такие как иодферроцен, 4-бромферроцен и ферроценилборная кислота – либо нелегко синтезировать, либо дают невысокие выходы продуктов кросс-сочетания. Нельзя также рассматривать как безусловную альтернативу арилированию солями диазония использование диферроценилртути Fc_2Hg в реакциях кросс-сочетания. Это связано не только с токсичностью ртутноорганических соединений, но также и с тем, что реальный выход диферроценилртути (считая на введенный в начальную стадию ферроцен) невысок – 38 %. Кроме того, синтез ферроценилбифенилов, базирующийся на сочетании с диферроценилртутью, в любом случае предусматривает предварительный синтез 4'-замещенных 4-галогенбифенилов. Поэтому мы отдали предпочтение реакции арилирования ферроцена солями арилдазония.

При разработке методов синтеза ферроценильных производных бифенила нами опробованы различные варианты проведения реакции арилирования. Варьируя условия проведения реакции, мы разработали эффективные препаративные методы синтеза этих соединений. Невысокие выходы ферроценилбифенилов в реакции арилирования компенсируются простотой проведения этой реакции.

Что касается синтеза ферроценилтерфенилов **III**, здесь в любом случае приходится прибегать к помощи кросс-сочетания: соответствующие терфениламина крайне труднодоступны.

Приведенные ниже схемы 1 и 2 иллюстрируют выбранные нами пути синтеза соединений типа **II** и **III**.

Схема 1:

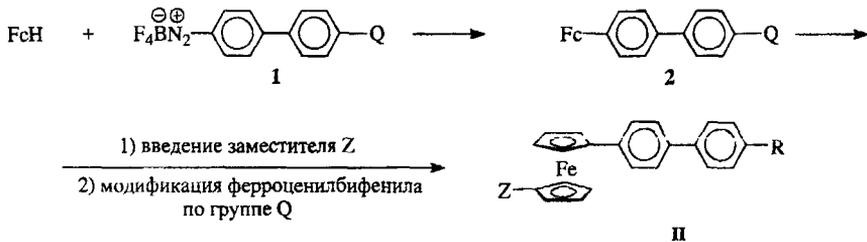
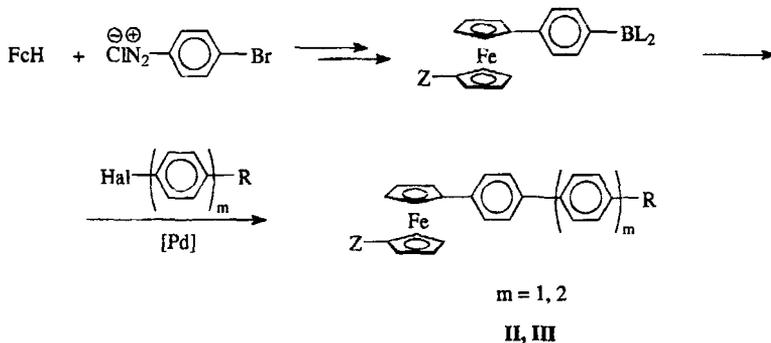


Схема 2:

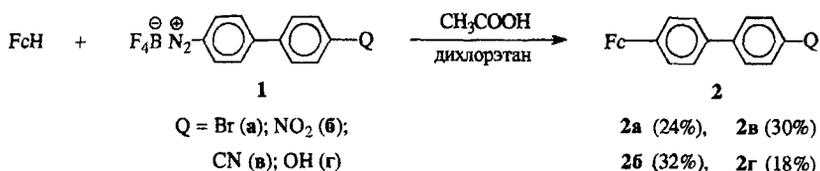


Модификация заместителя Q (см. схему 1) направлена на увеличение протяженности стержнеобразного фрагмента молекулы II. Для этого мы использовали реакции с 4-замещенными алкоксибензолами, которые являются обычными билдинг-блоками для конструирования ЖК материалов

Соединения типа II и III с заместителем Z ≠ H нельзя получить арилированием соответствующего производного ферроцена Fc-Z ввиду крайне низкой селективности арилирования монозамещенных ферроценов солями арилдиазония. Поэтому соединения такого типа мы синтезировали ацилированием соответствующих арилферроценов.

Разработка метода синтеза ферроценилбифенилов арилированием ферроцена. Мы нашли, что при использовании в реакции арилирования ферроцена водных растворов (или суспензий) хлоридов арилдиазония (как это описано в литературе) получаются неудовлетворительные результаты. Продукты арилирования образуются при этом с низкими выходами, их выделение затруднено вследствие сильного осмоления.

Поэтому мы попытались использовать приготовленные в индивидуальном состоянии тетрафторбораты арилдиазония и нашли, что такой метод дает наиболее синтетически приемлемые результаты.



Соединения 2а-в ранее не были известны. Мы охарактеризовали их данными элементного анализа, спектроскопии ИК и ПМР и определили их молекулярную структуру методом РСА.

Очень важное значение для реакции арилирования ферроцена имеет правильный выбор растворителя.

Мы исследовали арилирование ферроцена в уксусной кислоте, дихлорэтане и в их смесях. В качестве модельной реакции мы выбрали реакцию с тетрафторборатом 4'-бром-1,1'-бифенил-4-диазония. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты арилирования ферроцена и тетрафторбората ферроценил-солями диазония

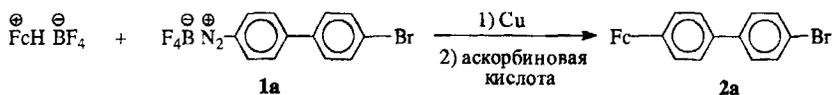
Арилируемое соединение	Условия			Выход 2а, %
	Количество эквивалентов FcH или FcH ⁺ BF ₄ ⁻	Растворитель	Температура	
FcH	1,5	AcOH : Cl(CH ₂) ₂ Cl = 7:1	20°C	24
FcH	1	Cl(CH ₂) ₂ Cl	2 → 20°C	16
FcH ⁺ BF ₄ ⁻	1	CF ₃ COOH	Cu, 55 – 60°C	10
FcH ⁺ BF ₄ ⁻	1,5	AcOH : CF ₃ COOH = 2:1	Cu, 2 → 20°C	28

Как видно из табл. 1, наилучшие результаты получаются при проведении реакции в смеси уксусная кислота – 1,2-дихлорэтан (дихлорэтан повышает растворимость ферроцена).

Этот результат вполне логичен, поскольку реакция арилирования представляет собой радикальный процесс, и такие растворители, как эфир, хлороформ, бензол, сами принимают участие в радикальных реакциях. Тем не менее, и в нашем случае (уксусная кислота) в значительных количествах образуются продукты гидро-де-диазотирования, возникающие в результате взаимодействия радикальных интермедиатов с растворителем.

Известно, что при арилировании ферроцена солями арилдиазония одной из стадий реакции является окисление ферроцена в ферроцений-катион солью диазония. При этом образуются арильные радикалы. Поэтому мы исследовали также другое видоизменение процедуры арилирования и использовали в качестве арилируемого субстрата заранее приготовленную соль ферроцения.

Соль диазония не способна генерировать арильные радикалы при действии ферроцения, т.к. в этом случае не происходит восстановление катиона диазония. Однако известно, что гомолитическое разложение солей диазония катализируется металлической медью. Поэтому мы исследовали реакцию тетрафторборатов ферроцения и 4-бром-1,1'-бифенил-4-диазония в присутствии каталитических количеств порошкообразной меди.



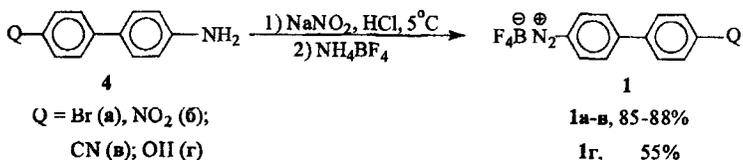
Мы нашли, что арилирование соли ферроцения в этих условиях действительно происходит. Однако выход соответствующего арилферроцена при этом практически такой же, как и при арилировании самого ферроцена в смеси уксусная кислота/дихлорэтан.

На основании проведенных нами экспериментов мы считаем, что для синтеза производных ферроценилбифенила оптимальным является арилирование ферроцена солями арилдиазония в смеси уксусной кислоты и дихлорэтана.

Арилирование ферроцена солью диазония мы использовали также для синтеза 4-бромфенилферроцена (3), на базе которого нами получены производные ферроценилтерфенила. Опубликованные синтезы этого соединения кросс-сочетанием не имеют преимуществ по сравнению с реакцией арилирования, поскольку дают целевой продукт с общим выходом по всем стадиям от 24 до 38%.

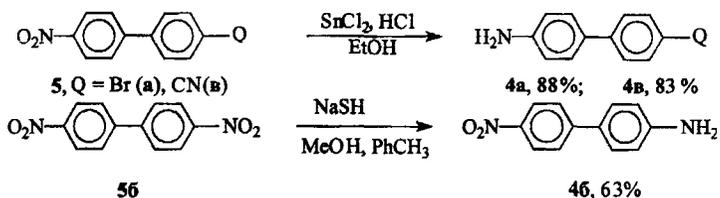
Подчеркнем еще раз: если ароматический амин легкодоступен, то арилирование ферроцена соответствующей солью диазония – это, безусловно, предпочтительный метод синтеза арилферроцена.

Тetraфторбораты диазония 1, необходимые для синтеза производных бифенилферроцена 2, мы получили из соответствующих аминов 4:

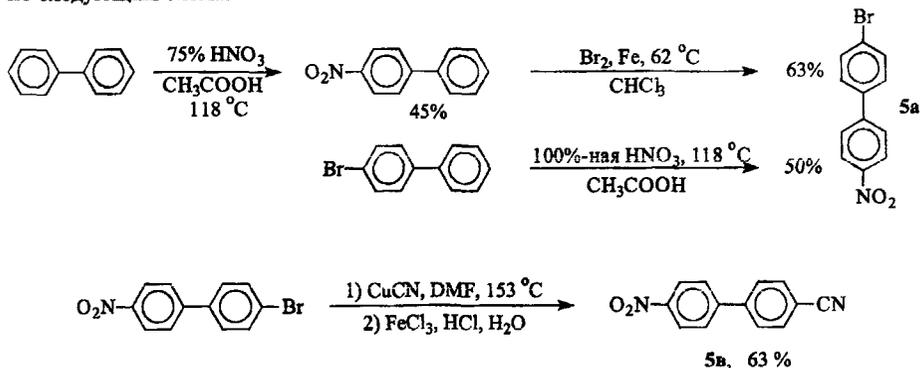


Состав полученных солей диазония мы подтвердили данными элементного анализа.

Амины бифенильного ряда, необходимые для синтеза солей диазония **1а-в**, получены нами восстановлением соответствующих нитросоединений:

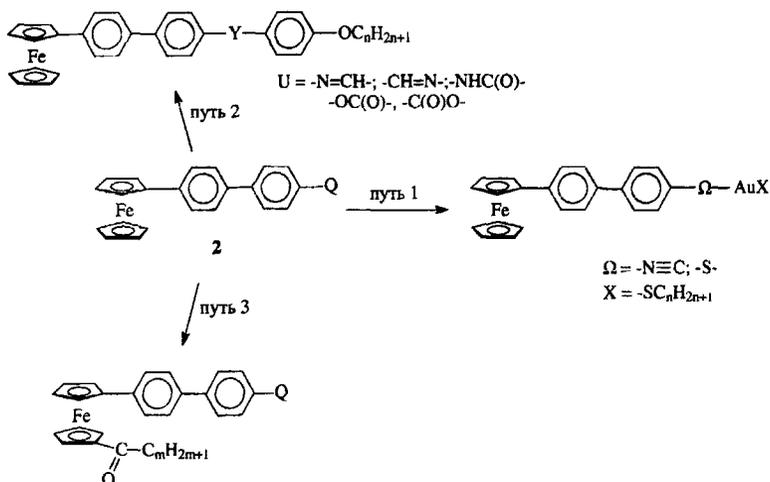


Нитропроизводные, упомянутые в приведенной выше схеме, описаны в литературе, но литературные методики их синтеза далеко не всегда воспроизводятся и часто дают смеси изомеров. Для выделения из этих смесей, целевых продуктов требуется трудоемкая очистка, и желаемое нитросоединение получается с низким выходом. Варьируя условия проведения соответствующих реакций, мы разработали надежные препаративные методики синтеза этих 4,4'-дизамещенных нитробифенилов по следующим схемам:



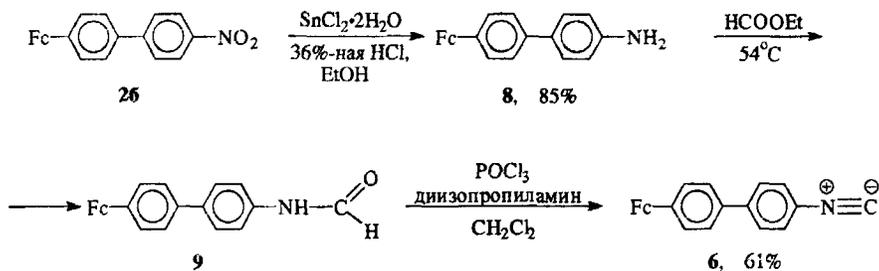
Модификация ферроценилбифенилов. Для того, чтобы создать мезогены на базе полученных нами производных ферроценилбифенила **2**, необходимо было присоединить к их молекулам дополнительный структурный блок, содержащий гибкий алкильный фрагмент. Мы рассмотрели несколько возможностей такой модификации (схема 3).

Схема 3:

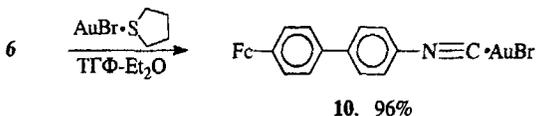


Наше намерение модифицировать ферроцилбифенилы **2** по пути 1 обусловлено тем, что золото(I)органические соединения склонны образовывать межмолекулярные связи за счет "ауофильных" взаимодействий Au...Au. Как следствие этого, известны мезогенные комплексы золота(I). Лигандами в них служат изонитрилы, содержащие бифенильный фрагмент.

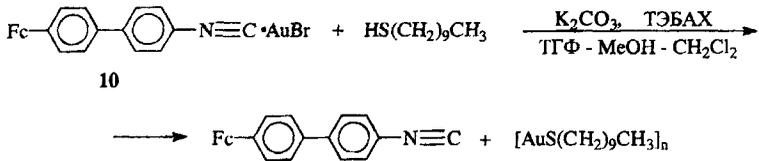
В соответствии с этим, мы синтезировали изонитрил **6** следующим путем:



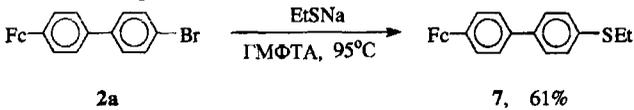
На базе этого изонитрила как лиганда нами был получен комплекс бромиды золота **10**:



Однако попытка заместить атом брома в комплексе **10** на тиолят, содержащий гибкую алкильную цепь, привела к отщеплению изонитрильного лиганда и образованию полимерного тиолята золота.



Учитывая выраженную склонность одновалентного золота образовывать связь с атомом серы, мы попытались получить тиофенолят золота, исходя из бромида **2a**. В литературе описан синтез 4-бифенилтиола, исходя из 4-бромбифенила, при действии избытка этантиолята натрия. Однако мы нашли, что в случае бромида **2a** реакция останавливается на стадии образования тиоэфира **7**, который не превращается в указанных условиях в тиофенол.



Попытки расщепить связь S-Et в соединении **7**, варьируя соотношение реагентов и длительность проведения реакции, не привели к успеху. Использовать стандартный метод расщепления тиоэфиров – действием металлического натрия или лития в аминном или амидном растворителе – в нашем случае было нельзя, так как в этих условиях разрушается ферроцен.

Более успешной оказалась модификация производных ферроценилбифенила по пути 2 (см. схему 3). Этот путь предусматривает создание “каламитической” структуры на базе ферроцена и трех бензолных колец, два из которых связаны “мостиковой” группой.

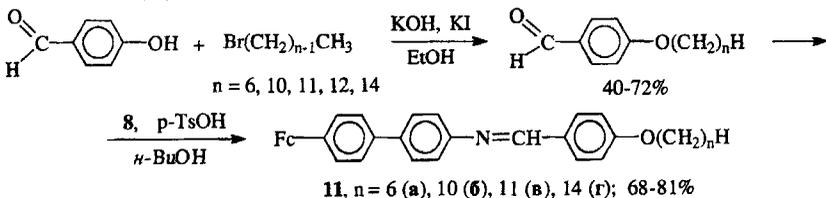
В молекулах ЖК соединений такими “мостиками”, связывающими ароматические фрагменты, часто являются иминная (N=CH) и сложнотэфирная (COO) группы. Это вполне естественно, поскольку именно такие группы легко создаются в синтезе.

Способность или неспособность соединения проявлять ЖК свойства зависит не только от природы составляющих молекулу структурных фрагментов, но и от способа их связывания друг с другом. Поэтому мы синтезировали изомерные азометины и изомерные сложные эфиры, имеющие различный мотив связывания мостиковой группы (Y, см. схему 3).

В синтезе изомерных азометинов мы исходили из амина **8** и альдегида **13**:

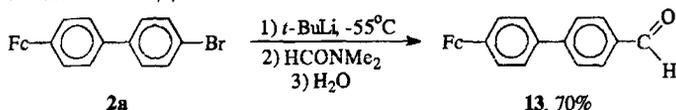


На базе 4'-ферроценил-1,1'-бифенил-4-амина (**8**) нами получены азометины **11**:

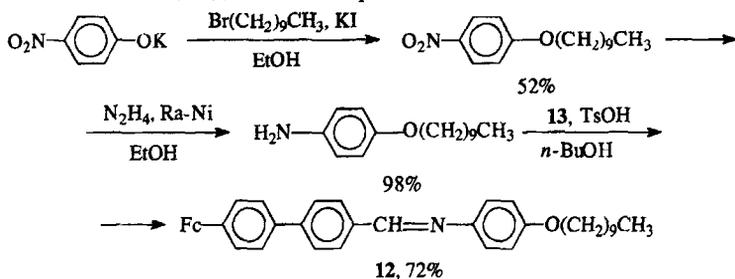


Конденсация альдегидов с амином **8** легко проходит в среде кипящего бутанола. По охлаждении реакционного раствора до 20 °С азометины выделяются в виде порошкообразных веществ, которые не требуют специальной очистки.

Альдегид **13** мы получили из бромида **2а** обменом брома на литий с последующим действием ДМФА.

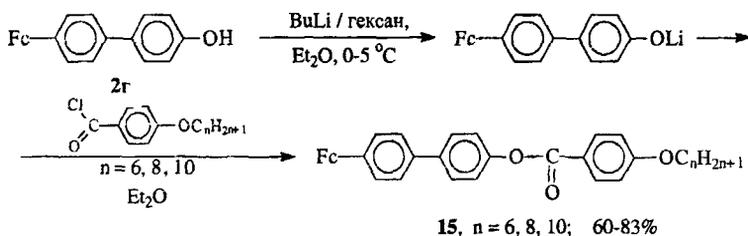


На базе этого альдегида мы синтезировали азометин **12**:

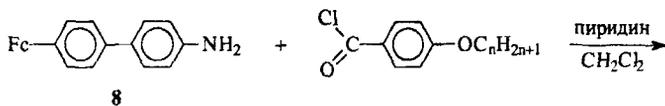


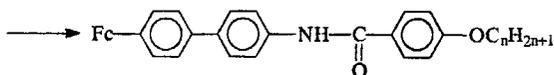
Исходя из фенола **2г**, мы синтезировали сложные эфиры **15**. При этом мы нашли, что стандартный метод – действие хлорангидрида на фенол в присутствии пиридина – в данном случае дает неудовлетворительные результаты. При взаимодействии хлорангидрида с фенолом **2г**, взятых в эквимольных количествах, реакция не доходит до конца. Избыток же хлорангидрида вызывает сильное разложение ферроценсодержащих соединений.

Гораздо более гладко желаемые эфиры получаются, если фенол **2г** сначала обработать одним эквивалентом *n*-бутиллития, а затем к образовавшейся литиевой соли добавить 4-алкилоксибензоилхлорид.



Удобным методом наращивания длины стержневого сегмента ферроценилбифенилов служит реакция амина **8** с 4-алкилоксибензоилхлоридами. При этом создается амидная “мостиковая” группа. Получающиеся в ходе реакции амиды **14** представляют собой порошки желто-оранжевого цвета, малорастворимые в органических растворителях.

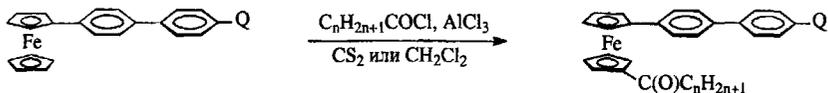




14, $n = 6, 8, 10, 12$; 57-77%

Модификация соединений **2** по пути **3** предусматривает синтез 1,1'-дизамещенных производных ферроценилбифенила с последующим наращиванием "каламатического" фрагмента.

Для введения заместителя в C_5H_5 -кольцо ферроценильного фрагмента мы использовали реакцию ацилирования. Учитывая, что молекулы ЖК должны содержать неразветвленные углеводородные цепи, в качестве ацилирующих агентов следует использовать *n*-алканойлхлориды.



Q = Br (**2a**), CN (**2в**)

Q = Br; $n = 7$ (**16a**), 10 (**16б**), 17 (**16в**)

Q = CN; $n = 1$ (**17a**), 7 (**17б**), 10 (**17в**)

Ацилирование производных ферроценилбифенила практически не изучено. Поэтому мы, прежде всего, исследовали влияние растворителя, соотношения реагентов и времени проведения реакции на выход 4'-(1'-ацилферроценил)бифенилов **16** и **17**. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Условия и результаты ацилирования ферроценилбифенилов **2a-в**

4'-(1'-Ацилферроценил)-бифенил			Условия проведения реакции			Выход, %
№	Q	R	Соотношение $Fc(C_6H_4)_2Q \cdot RCOCl \cdot AlCl_3$	Растворитель	Время, ч	
16в	Br	$C_{17}H_{35}$	1,0 : 1,0 : 1,6	CS_2	2,5	17
16a	Br	C_7H_{15}	1,0 : 1,0 : 1,4	CH_2Cl_2	20,5	21*
16a	Br	C_7H_{15}	1,0 : 1,0 : 1,4	CS_2	2,5	26
17б	CN	C_7H_{15}	1,0 : 1,0 : 1,4	CH_2Cl_2	5	10**
16б	Br	$C_{10}H_{21}$	1,0 : 1,0 : 1,6	CS_2	5	17
16б	Br	$C_{10}H_{21}$	1,0 : 1,1 : 2,0	CH_2Cl_2	22,5	27
17a	CN	CH_3	1,0 : 1,1 : 2,0	CH_2Cl_2	15	22
17в	CN	$C_{10}H_{21}$	1,0 : 1,1 : 2,0	CH_2Cl_2	14	35
17в	CN	$C_{10}H_{21}$	1,0 : 1,1 : 2,0	CS_2	4,5	16***
17г	CN		1,0 : 1,1 : 2,0	CH_2Cl_2	13	27
-	NO_2	C_7H_{15}	1,0 : 1,0 : 1,7	CS_2	3	0****

* Выделено 17% **2a**

** Выделено 28% **2в**

*** Выделено 18% **2в**

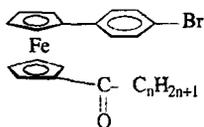
**** Выделено 54% **2б**

Мы нашли, что при ацилировании ферроценилбифенилов образуются смеси ацилпроизводных, содержащие также непрореагировавший исходный ферроценилбифенил. Из смесей продуктов реакции в индивидуальном состоянии удастся выделить только одно моноацилпроизводное: 1-ацил-1'-арилферроцен. По данным ТСХ, во всех исследованных нами случаях именно такой изомер является основным продуктом реакции.

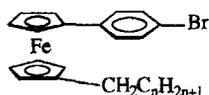
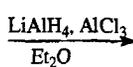
Этот результат согласуется с тем, что бифенильный фрагмент, связанный с атомом Вг или группой CN, проявляет электрооакцепторные свойства по отношению к ферроценилу, дезактивируя замещенное C_5H_4 -кольцо ферроценилбифенила в большей степени, чем C_5H_5 -кольцо. Нитрогруппа 4-нитро-4'-ферроценил-1,1'-бифенила препятствует протеканию реакции даже по C_5H_5 -кольцу этого соединения. В ходе опыта происходит только разложение исходного нитросоединения, а 54% его возвращается неизменным.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что наибольший выход 4'-(1'-ацилферроценил)бифенила достигается при использовании двукратного избытка $AlCl_3$ и проведении реакции в течение 13-15 ч.

В условиях, которые являются оптимальными для ацилирования ферроценилбифенилов **2**, мы получили также бутаноильное (**18a**) и ацетильное (**18б**) производные 4-бромфенилферроцена с выходом около 25%. Оба кетона **18a,б** мы восстановили далее до соответствующих алкилферроценов **23a,б**, на основе которых нами синтезированы соответствующие соединения ряда ферроценилтерфенила (см. ниже).



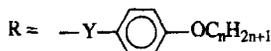
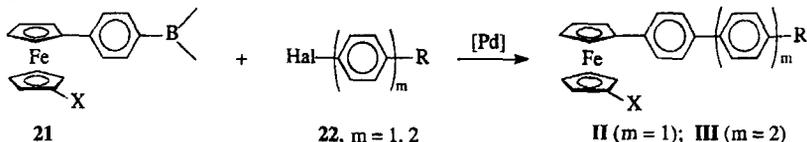
18a, n = 3; **18б**, n = 1



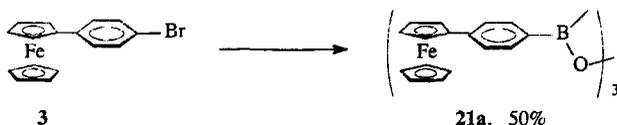
23a, n = 3, 99%; **23б**, n = 1, 85%

Небольшие выходы ацилпроизводных **16**, **17** и **18a,б** требуют высокой эффективности реакций, приводящих к их дальнейшей модификации по группе Q в направлении удлинения стержневой части молекулы. В данном случае мы использовали реакции кросс-сочетания (схема 4). Эти реакции являются наиболее рациональным методом синтеза 1,1'-дизамещенных производных ферроценилтерфенила типа **III**, но могут быть использованы и для получения производных ферроценилбифенила.

Схема 4:

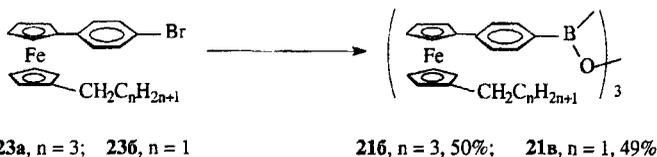


Мы синтезировали *tris*(4-ферроценилфенил)бороксин (**21a**), исходя из 4-бромфенилферроцена (**3**) по следующей схеме:



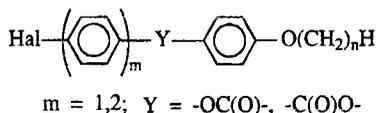
Реагенты и условия: 1) BuLi, ТГФ-Et₂O, -50 °С; 2) В(ОBu)₃, 3) Н₃O[⊕]

На базе 1'-алкильных производных **23a,б** могут быть синтезированы и замещенные по второму Ср-кольцу бороксинны **21б,в**, необходимые для получения 1,1'-дизамещенных производных ферроцена



Реагенты и условия: 1) *n*-BuLi, ТГФ-Et₂O, -50 °С; 2) В(ОBu)₃; 3) Н₃O[⊕]

Реакции кросс-сочетания ферроценилфенилбороксиннов. Как было сказано выше, возможность проявления ·ЖК свойств соединением с той или иной “мостиковой” группой зависит от мотива встройки этой группы в молекулу. Поэтому мы синтезировали соединения двух структурных типов: эфиры 4-галогенфенолов и эфиры 4-галогенбензойных кислот и использовали их для кросс-сочетания с 4-ферроценилфенилбороксинами:

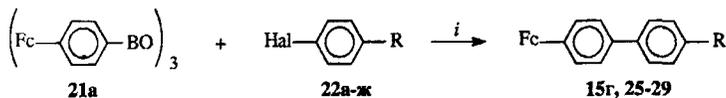


22

Мы изучили реакцию кросс-сочетания бороксина **21a** с 4-бром-4'-нитро-1,1'-бифенилом **5a** и нашли, что оптимальными условиями проведения данной реакции являются:

- катализатор: комплекс (Ph₃P)₂PdCl₂;
- эквимолярные количества бороксина и арилгалогенида;
- растворитель: водный диметилформамид;
- основание: карбонат калия;
- температура: 60 – 70 °С.

Эти условия использованы и для проведения сочетания бороксиннов с другими арилбромидами и иодидами. Так, исходя из арилгалогенидов **22a-ж**, мы получили ферроценилзамещенные бифенилы и терфенилы:



Реагенты и условия: *i*. DMF, H₂O, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, 65 °С

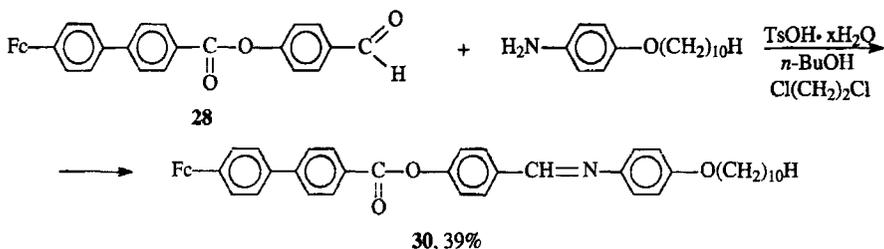
В табл. 3 приведены количества катализатора и выходы ферроцилсодержащих производных бифенила и терфенила. Отметим, что соединения **25** и **28** могут быть далее модифицированы по терминальным группам.

Таблица 3. Реакции сочетания борксина **21а** и арилгалогенидов **22а-ж**, **5а**

№	Арилгалогенид		Количество катализатора, мольные %	Продукт	
	R	Hal		№	Выход, %
5а		Br	1,6	25	65
22б		Br	4,2	26а	43
22в		Br	4,7	26б	44
22а		I	3,3	15г	75
22г		I	3,3	27а	74
22д		I	3,3	27б	67
22е		I	3,2	28	47
22ж		I	4,3	29	40

Соединения **15г**, **25-29** ранее не были описаны. Они охарактеризованы нами спектрами ПМР и данными элементного анализа

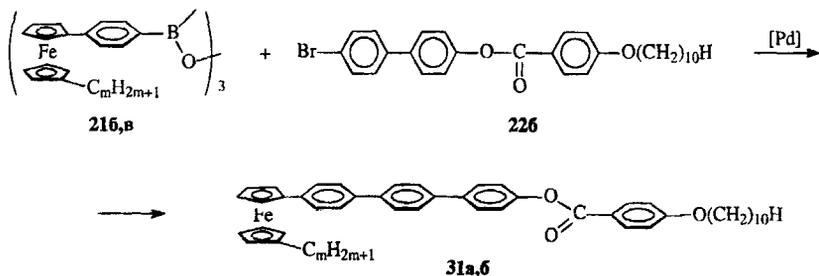
Соединение **28** было использовано нами для синтеза представителя **30** серии ферроцилбифенилов, содержащего четыре фениленовых кольца в молекуле:



Низкий выход азометина **30** вызван, вероятно, тем, что реакция идет очень медленно и за время ее проведения (2,5 ч) в значительной степени происходит перэтерификация (растворителем служит бутанол).

Борксин **21а** является ключевым соединением в синтезе, спланированном по такой схеме. Это соединение можно сочетать с различными арилгалогенидами, что весьма удобно для получения широкого спектра структурно новых соединений.

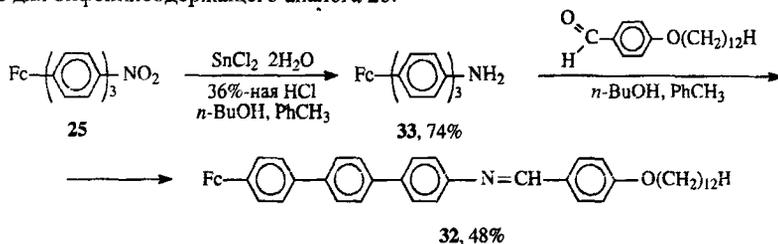
Такой же подход мы использовали для синтеза терфенильных производных ферроцена **31а,б**, которые содержат алкильную группу в ферроценовом фрагменте:



	m	Количество мол. % Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Выход, %
31а	4	3,9	25
31б	2	3,3	49

Реагенты и условия: DMF, H₂O, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, 65 °C

Поскольку нами были синтезированы азометины ферроцилбифенильного ряда, мы получили также азометин **32** на базе ферроцилтерфенила **25**. Это позволило нам сравнить мезогенное поведение родственных соединений би- и терфенильного ряда. Исходное нитросоединение **25** очень плохо растворимо в этаноле, поэтому его восстановление до амина мы провели в условиях, отличных от использованных нами ранее для бифенилсодержащего аналога **26**:



Структура. Молекулы 4-замещенных 4'-ферроцил-1,1'-бифенилов построены из двух, весьма отличных, по своим геометрическим и электронным параметрам структурных блоков. Ферроцильный фрагмент представляет собой объемный легкополяризуемый заместитель с выраженными электронодонорными свойствами. Остаток бифенила имеет жесткую стержнеобразную структуру, степень сопряжения которой, а, следовательно, и способность к передаче электронных эффектов зависит от угла между плоскостями фенильных циклов. Другими словами, для молекул ферроцилбифенилов характерна геометрическая анизотропия. Эта анизотропия позволяет рассматривать данные соединения как предшественники ЖК.

Мы исследовали кристаллические и молекулярные структуры полученных нами соединений **2а-в**, **10**, **17г**, **25** и **21а**.

Особенности строения молекул ферроцильных производных 2а-в, 10, 27г и 25. Молекулы рассматриваемых соединений имеют схожее строение. Основной структурной единицей, общей для них, является фрагмент 4'-ферроцил-1,1'-бифенила. На рис. 1 и 2 изображены молекулярные структуры соединений **2а** и **17г**.

Рисунок 1. Одна из кристаллографически независимых молекул **2a**. Длина связи Br(1A)–C(20A) равна 1,911(4) Å.

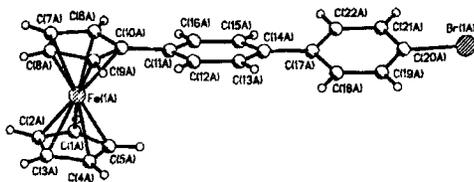
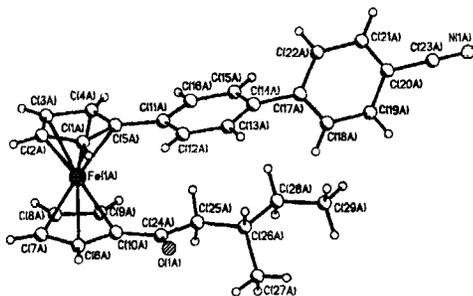


Рисунок 2. Одна из кристаллографически независимых молекул **17г**.

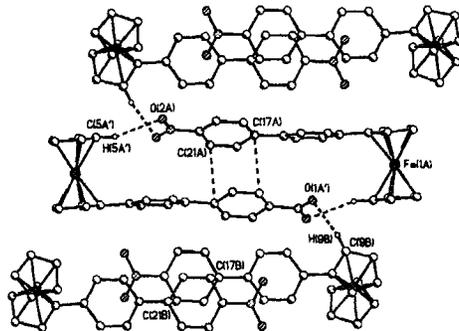


Особенности упаковки молекул производных ферроценилбифенила 2a-в, 10, 17г и 25. Общей тенденцией, проявляющейся в расположении молекул ферроценилбифенилов **2a-в** в кристалле, является их ориентация по типу “голова к хвосту”. По-видимому, данный характер упаковки молекул – следствие диполь-дипольного взаимодействия, приводящего к антипараллельности дипольных моментов. Лучше всего это видно на примере нитросоединения **26**, для молекул которого как раз можно ожидать наибольшей величины дипольного момента, и электростатические силы приводят к образованию димеров.

В кристаллической структуре соединения **26** наблюдается специфическое стэкинг π - π взаимодействие между молекулами. Это взаимодействие приводит к образованию centrosymmetric димеров (рис. 3). Ориентация молекул в этих димерах отвечает типу “голова к хвосту”. Межмолекулярные расстояния между параллельными фенильными кольцами составляют 3,323(5) и 3,256(5) Å, что меньше обычных ван-дер-ваальсовых контактов. Димеры, образованные молекулами **26**, укладываются в ленты за счет дополнительных взаимодействий C–H...O₂N (рис. 3).

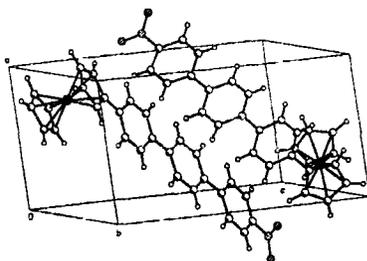
Рисунок 3. Фрагмент упаковки молекул **26** в кристалле.

Кратчайшие межмолекулярные контакты в димерах образуют атомы C(17A)...C(21A'), C(21A)...C(17A') (контакты с расстоянием 3,337(5) Å показаны пунктиром) и C(17B)...C(21B'), C(21B)...C(17B') с расстоянием 3,268(5) Å.



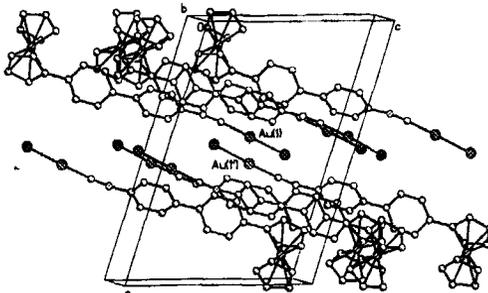
В отличие от соединения **26**, его терфенильный аналог **25** не выявляет в кристалле стэкинг взаимодействий (рис. 4).

Рисунок 4. Фрагмент упаковки молекул **25** в кристалле. Молекулы ориентированы головой к хвосту.



Молекулы изонитрильного комплекса золота **10** в кристалле образуют слои, которые ориентированы таким образом, чтобы обеспечить наиболее эффективное взаимодействие Au...Au (рис. 5).

Рисунок 5. Фрагмент слоистой упаковки молекул **10** в кристалле. Слои расположены параллельно плоскости *Obc* элементарной ячейки и связаны друг с другом укороченными контактами Au(1)...Au(1') [3-х, -у, 4-z] с расстоянием золото...золото 3,488(1) Å.



Мы также определили структуру *трис*(4-ферроценилфенил)бороксина (**21a**) (см. рис. 6) – важного промежуточного соединения в синтезе интересующих нас производных ферроценилтерфенила.

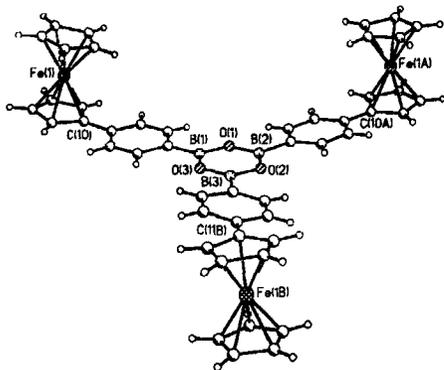
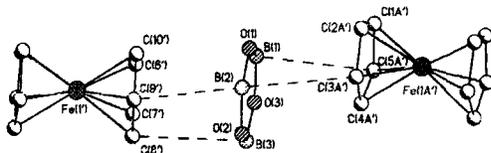


Рисунок 6. Молекулярная структура бороксина **21a**.

В кристалле сольвата **21a**·2C₆H₆ между бороксиновым циклом и Sr-лигандами соседних молекул существуют межмолекулярные контакты, приводящие к образованию стопок Sr...бороксин...Sr (рис. 7). Кратчайшие расстояния наблюдаются между атомами (в скобках указаны значения расстояний в Å) B(2)...C(3A') (3,257(9)), B(3)...C(8')

(3,260(8)), В(2)...С(9') (3,326(8)) и В(1)...С(5А') (3,361(8)). Эти данные свидетельствуют о том, что между параллельными перекрывающимися кольцами С(6')...С(10') и В(1)...О(3), С(1А')...С(5А') и В(1)...О(3) существует стекинг взаимодействие электронодефицитной бороксиновой и электронодонорной Ср-систем (рис. 7).

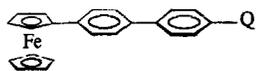
Рисунок 7. Результат наложения незамещенных циклопентадиенильных колец двух ферроциенов на бороксиновый цикл. Пунктирными линиями показаны наиболее короткие контакты В...С.



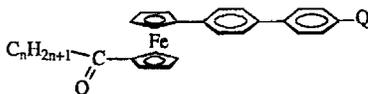
Жидкокристаллические свойства. Мы исследовали термическое поведение ферроциенильных производных би- и терфенила типа II и III, впервые синтезированных в настоящей работе, и нашли, что некоторые из них, способны образовывать ЖК фазы. Исследования проводились методами поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

При этом оказалось, что способность соединений II и III существовать в виде ЖК во многом определяется тем, сколько групп C_6H_4 входит в состав “каламитических” фрагментов их молекул. Поэтому в дальнейшем изложении соединения сгруппированы в соответствии с числом групп C_6H_4 .

Соединения, содержащие две группы C_6H_4 . Производные ферроцена, содержащие два фениленовых цикла, как жидкие кристаллы практически не изучены. Мы нашли, что изображенные ниже производные бифенилферроцена типа II плавятся изотропно, не образуя мезофаз.



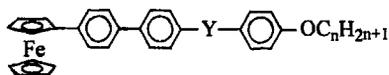
2, Q = Br, CN, NO₂



16: Q = Br, n = 7, 10, 17; 17: Q = CN, n = 1, 7, 10

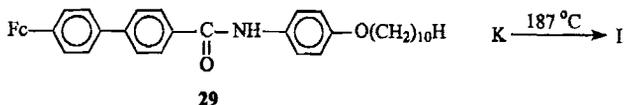
Мы полагаем, что основной причиной отсутствия ЖК свойств в данном случае является недостаточная длина жесткого стержнеобразного сегмента молекул, т.е. величина отношения протяженности бифенильного остатка к “толщине” ферроциенила неблагоприятна для стабилизации мезофазы.

Соединения, содержащие три группы C_6H_4 . Изученные нами соединения этого типа содержат фрагмент ферроциенилбифенила, связанный с дополнительным фрагментом C_6H_4 посредством “мостиковой” группы Y. Азотетины 11 и 12, амиды 14 и 29, а также сложные эфиры 15 и 27 различаются мотивом связывания “мостиковой” группы Y:



- 11: Y = -N=CH-, n = 6, 10, 11, 14; 126: Y = -CH=N-, n = 10;
 14: Y = -NHC(O)-, n = 6, 8, 10, 12; 29: Y = -C(O)NH-, n = 10;
 15: Y = -OC(O)-, n = 6, 8, 10, 12; 27: Y = -C(O)O-, n = 10, 12

Амиды **14** не образуют ЖК фаз и плавятся изотропно. Не является ЖК и соединение **29**, изомерное амиду **14в**:



Данные по термическому поведению азометинов **11** и **126** приведены в табл. 4 (метод ПОМ). Как видно из этой таблицы, ни одно из соединений ряда **11** не проявляет мезоморфного поведения. В азометине **126** “мостиковая” иминная группа встроена в молекулу по другому мотиву. Такое небольшое структурное изменение приводит к тому, что соединение **126** (n = 10), изомерное азометину **116** является мезогеном и претерпевает при нагревании следующие фазовые переходы: K → S_x → N → I. В правой части табл. 4 представлены данные по температурам соответствующих фазовых переходов для соединений **12**.

Сравнение данных табл. 4 для изомерных азометинов **11** и **12** позволяет сделать вывод о сильном влиянии характера связывания “мостиковой” иминной группы на возможность проявления мезоморфных свойств. По-видимому, соединения **12** обладают большим дипольным моментом по сравнению с изомерными азометинами **11**. Как следствие этого, соединения **12** обнаруживают ЖК свойства, в отличие от соединений **11**.

Таблица 4. Температуры фазовых переходов азометинов **11** и **12**

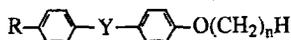
n	Соединение		Т.пл., °C	Соединение		Температуры переходов, °C		
	№	Мостиковая группа -Y-		№	Мостиковая группа -Y-	K → S _x	S _x → N	N → I
6	11а	-N=CH-	204	-				
10	116	-N=CH-	180	126	-CH=N-	166	185	187
11	11в	-N=CH-		-				
14	11г	-N=CH-	179	12г*	-CH=N-	146	164	182

Данные работы Imrie, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **645**, 65.

В отличие от азометринов **11** и **12**, сложные эфиры **15** и изомерные им эфиры **27** являются мезогенами, хотя мотив встройки "мостиковой" группы $-\text{COO}-$ у них различен.

Температуры фазовых переходов и типы мезофаз, образуемых эфирами **15**, приведены в табл. 5.

Таблица 5. Термические свойства соединений общей формулы



Соединение			n	Фазовый переход и его температура, °C	Интервал существования мезофазы, °C	Энтальпия перехода, кДж·моль ⁻¹
№	R	Мостиковая группа -Y-				
15а		$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	6	Не является ЖК		
15б		$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	8	ПОМ: К 154 N N 161 I	7	-
				ДСК: К 156 N N 163 I	7	46,7 2,1
15в		$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	10	К 148 N N 155 I	7	-
15г		$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	12	ПОМ: К 133 N N 148 I	15	-
				ДСК: К 135 N N 149 I	14	66,1 2,4
27а		$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	10	К 172 I I (151 N)* K	-21	-
27б		$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	12	К 138 N N 141 I	3	-
22а	I	$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	12	К 85 I I (84 S _A)* K	-1	-
22б		$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	10	S _A 205 I	Не установлен, т.к. не определена температура перехода К ↔ S _A	-
22в		$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	12	S _A 201 I		-

Монокротный переход.

Для мезогенов **15б,г** значения температур переходов, определенные оптическим методом, подтверждены данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); величины энтальпий переходов (установленные при нагревании

кристаллических образцов в первом цикле “нагревание–охлаждение”) также представлены в табл. 5. Отметим, что упомянутые величины энтальпий имеют обычные для нематических ЖК значения, и энтальпия перехода $K \rightarrow N$ намного превышает энтальпию перехода $N \rightarrow I$.

Ферроценилмезогены **156-г** образуют энантиотропные нематические фазы с характерными шпирен или мраморной текстурами. В ряду соединений **156-г** по мере увеличения числа метиленовых звеньев в алкильной цепи наблюдается монотонное понижение температур фазовых переходов и расширение интервала существования мезофазы (см. табл. 5). Такое изменение обсуждаемых параметров находится в соответствии с литературными данными для других гомологических рядов ЖК соединений.

По данным ПОМ соединение **27а** при нагревании плавится в изотропную жидкость (см. табл. 5). Охлаждение изотропного расплава приводит к формированию монотропной нематической фазы. Его гомолог **27б** даст стабильную мезофазу нематического типа, но в узком температурном интервале (табл. 5).

Таким образом, сложные эфиры **15в,г** обладают более выраженными нематогенными свойствами, чем изомерные им эфиры **27а,б**, то есть изменение характера встройки “мостиковой” группы $-OC(O)-$ сказывается на мезоморфном поведении этих соединений.

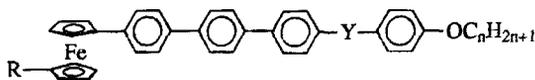
Мы исследовали методом ПОМ также термическое поведение галогенаренов **22а-в**, (см. табл. 5). Оказалось, что соединения **22а-в** (не содержащие ферроценильной группы) также являются мезогенами. Они образуют смектические А фазы. Для производного **22а** тип мезофазы однозначно устанавливается по характерной для смектиков веерной текстуре. В случае бромпроизводных **22б,в** охлаждение мезофазы вплоть до комнатной температуры (около 25 °С) не приводит к кристаллизации образцов, поэтому температура перехода $K \rightarrow S_A$ не определена и в табл. 5 не приведена.

Значительные различия в термическом поведении **22а**, с одной стороны, и **22б,в**, с другой, связаны, по-видимому, с разной длиной стержнеобразного сегмента в молекулах рассматриваемых соединений. Большая протяженность этого сегмента у производных бифенила **22б,в** способствует и большим значениям температур просветления, и расширению интервала существования мезофазы.

Молекулы соединений **15в,г** и **22б,в**, содержат одинаковый стержнеобразный фрагмент и отличаются друг от друга только концевым заместителем (ферроценил или атом брома). Из табл. 5 видно, что замещение атома брома в структурах молекул **22б,в** на ферроценил приводит к изменению типа мезофаз, резкому сокращению их температурных интервалов и понижению температур фазовых переходов. Причина такого влияния ферроценила заключается, по-видимому, в его большом объеме. Смектические слои молекул **22б,в** образуются вследствие того, что боковые взаимодействия между протяженной системой фенильных циклов достаточно сильны. Выступающая объемная ферроценильная группа препятствует формированию таких слоев, и производные **15в,г** дают только нематические фазы.

Таким образом, производные ферроценилбифенила, содержащие в органической стержнеобразной части три фрагмента C_6H_4 , могут проявлять мезогенные свойства. Однако на возможность проявления этих свойств в большой степени влияет природа и мотив “встройки” мостиковой группы, связывающей ароматические фрагменты.

Соединения, содержащие четыре группы C_6H_4 . В табл. 6 представлены формулы и температуры фазовых переходов полученных нами ферроценильных производных, которые содержат в общей сложности четыре фениленовых фрагмента в стержнеобразной части молекулы и являются производными ферроценилтерфенила:



$Y = -\text{OC}(\text{O})-, -\text{N}=\text{CH}-; R = \text{H}, \text{Et}, \text{Bu}$

В таблицу включено производное ферроценилбифенила **30**, которое также содержит четыре группы C_6H_4 .

Как видно из этой таблицы, все исследованные нами производные ферроценилтерфенила, содержащие в молекуле 4-алкоксифенильную группу, являются мезогенами.

Соединение **26a** образует нематическую фазу, идентифицированную с помощью ПОМ. Данные ДСК подтверждают наличие фазового перехода $K \rightarrow N$ в интервале $200 - 220^\circ\text{C}$.

Согласно данным ДСК, при температуре, превышающей 250°C , происходит резкое возрастание теплового потока от образцов соединений **26a,б** и **31б**, что может быть следствием их окисления или термического разложения. Поэтому энтальпию перехода $N \rightarrow I$ определить невозможно. Следует отметить, что при оптических исследованиях мы не наблюдали заметного разложения образцов изучаемых соединений, находящихся между предметными стеклами. По-видимому, при контакте изотропных расплавов с кислородом воздуха (что было возможно при исследовании методом ДСК) происходило их окисление.

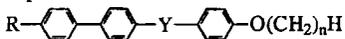
Последовательность переходов $K \rightarrow K_2 \rightarrow K_3 \rightarrow N$ для соединения **26б** является обратимой. Об этом свидетельствует термограмма, полученная при охлаждении изотропного расплава образца **26б**.

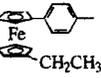
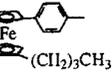
Мезофазы, образуемые производными ферроценилтерфенила **26a,б** существуют в более широком температурном интервале по сравнению с мезофазами, которые дают аналогичные соединения ряда бифенила **15в,г**. Расширение интервала существования мезофазы в данном случае вызвано гораздо большим (на $114 - 115^\circ\text{C}$) возрастанием температур просветления (переход $N \rightarrow I$) по сравнению с температурами перехода вещества в ЖК фазу ($K \rightarrow N$), которые увеличиваются на $56 - 69^\circ\text{C}$.

С точки зрения использования соединений в качестве ЖК материалов особенно важным представляется понижение температуры плавления (т.е. температуры перехода $K \rightarrow N$). Мы рассчитывали, что к такому эффекту приведет введение алкильного заместителя во второе циклопентадиенильное кольцо ферроценильной группы соединений **26**. Именно поэтому мы синтезировали соединения **31a,б**.

Как мы и ожидали, введение в незамещенное циклопентадиенильное кольцо молекулы **26a** короткого алкильного заместителя привело к расширению температурного интервала существования нематической фазы. Кроме того, проведенная нами модификация молекулы **26a** привела к появлению смектогенного мезоморфизма у соединений **31a,б**.

Таблица 6. Термические свойства* соединений общей формулы



Соединение				Фазовый переход и его температура, °С	Интервал мезофазы, °С	Энтальпия перехода, кДж·моль ⁻¹
№	R	Мостиковая группа -Y-	n			
26a		-O-C(O)-	10	ПОМ: К 204 N N 270 I	66	-
				ДСК: К 209 N Разл. выше 250		
26б		-O-C(O)-	12	ПОМ: К 202 N N 262 I	60	-
				ДСК: К 117 К ₂ К ₂ 175 К ₃ К ₃ 210 N Разл. выше 250		
31б		-O-C(O)-	10	ПОМ: К 141 LC LC 253 I	112	-
				ДСК: К 136 К ₂ К ₂ 145 S _x S _x 159 N Разл. выше 250		
31a		-O-C(O)-	10	К 120 S _x S _x 161 N N 238 I	41 (смектик) 77 (нематик)	-
32		-N=CH-	12	К 255 N N 292 I	37	-
30	Fc	-CO ₂ -  -CH=N-	10	К 191 S _x S _x 250** I	59	-

Приведены температуры фазовых переходов, определенные при оптических исследованиях (ПОМ). Данные ДСК представлены в отдельных строках таблицы.

** Соединение термически неустойчиво и разлагается выше 250 °С.

Так, исследование методом ПОМ выявляет для соединений 31a,б фазовый переход кристалл→мезофаза. Исследование соединения 31б методом ДСК выявляет дополнительный фазовый переход К₁→К₂ (кристалл→кристалл), который не

фиксируется при наблюдении образца в поляризованном свете. Наиболее интенсивный пик на термограмме этого образца имеет максимум при 145 °С. Этот пик отвечает переходу $K_2 \rightarrow$ мезофаза, зафиксированному также при оптическом исследовании. Мы полагаем, что эта мезофаза может быть отнесена к смектическому типу S_x , поскольку при 159 °С она претерпевает фазовый переход и трансформируется в другую (нематическую) мезофазу. В пользу трактовки перехода мезофаза₁ \rightarrow мезофаза₂ как $S_x \rightarrow N$ говорит тот факт, что энтальпия этого перехода составляет всего 1 кДж/моль, что согласуется с литературными данными для фазовых переходов такого рода (обычные значения энтальпии перехода $K \rightarrow S_x$ составляют примерно 30 кДж/моль).

Фазовое поведение соединения **31a** мы исследовали только методом ПОМ. Соединение **31a** при нагревании последовательно претерпевает переходы $K \rightarrow S_x \rightarrow N \rightarrow I$.

Для сравнения с азометинами **11** – производными ферроцилбифенила мы исследовали азометин **32** терфенильного ряда. Молекула этого соединения содержит на одну группу C_6H_4 больше по сравнению с описанными выше бифенильными аналогами **11**. Как уже было сказано, соединения **11** претерпевают только переход $K \rightarrow I$. Напротив, соединение **32** образует мезофазу (см. табл. 6). Мы связываем такое различие в термическом поведении соединений **11** и **32** с увеличением расстояния между концами диполя в **32** по сравнению с **11**, аналогично тому, как это имеет место в случае соединений **11** и **12** (см. выше).

Наличие терфенильного фрагмента в молекуле азометина **32** способствует тому, что фазовые переходы происходят при достаточно высоких температурах. Несмотря на это, образец соединения **32** не показал признаков разложения при исследовании методом ПОМ.

Соединение **30** относится к производным ферроцилбифенила, но, как и другие рассмотренные в этом разделе мезоморфные вещества, содержит в своей структуре четыре фениленовых цикла. Поэтому оно претерпевает фазовые переходы при достаточно высоких температурах и образует мезофазу, существующую в более широком интервале температур, чем мезофазы бифенильных производных ферроцена, содержащих только три фениленовых остатка.

Выводы

1) Найдены методические приемы, позволяющие синтезировать производные ферроцилбифенила и -терфенила, которые включают три стратегически переменных участка молекулы: связь фенил-фенил, "мостиковая" группа, C_5H_5 кольцо ферроценового фрагмента.

2) Разработаны рентабельные методы синтеза 4,4'-дизамещенных бифенилов, исходя из дешевого бифенила.

3) Разработан метод синтеза ферроцильных производных бифенила арилированием ферроцена тетрафторборатами бифенилдиазония.

4) Впервые синтезированы *трис*(4-ферроцилфенил)бороксины. Эти борсодержащие реагенты открывают путь к разнообразным ферроценсодержащим соединениям, в том числе к производным ферроцилбифенила и -терфенила.

5) Впервые получены мезогены, структурными блоками в которых являются ферроцилбифенил и ферроцилтерфенил.

6) Производные ферроцена, содержащие терфенильный фрагмент, проявляют более выраженный мезоморфизм, чем их бифенильные аналоги.

7) Присутствие ферроценильного фрагмента в молекуле мезогена благоприятствует формированию нематической фазы.

8) Введение *n*-алкильной группы в C₃H₅ кольцо мезогенных производных ферроцена приводит к понижению температуры образования мезофазы и увеличивает температурный интервал существования ЖК состояния.

9) Алкильная группа в мезогенных производных 1'-алкил-1-арилферроцена способствует появлению, помимо нематической, также и смектической фазы. Это открывает новые возможности для эффективного регулирования свойств ферроценосодержащих ЖК материалов.

9) Влияние природы "мостиковой" группы, соединяющей ароматические фрагменты молекулы, в меньшей степени сказывается на мезогенных свойствах производных ферроцилтерфенила по сравнению с их бифенильными аналогами.

10) Для мезогенных арилферроценов температура перехода мезофазы в изотропный расплав возрастает с увеличением числа фениленовых циклов в стержнеобразной части молекулы от трех до четырех на постоянную величину, равную 114 – 115 °С.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Д. А. Леменовский, М. В. Макаров, В. П. Дядченко, А. Е. Брюс, М. Р. М. Брюс, С. А. Ларкин, Б. Б. Аверкиев, З. А. Старикова, М. Ю. Антипин, Синтез и кристаллическая структура ферроценильных производных бифенила. *Изв. АН., Сер. хим.*, 2003, №3, 583.

2. М. В. Макаров, В. П. Дядченко, Б. Б. Аверкиев, К. Ю. Супоницкий, Д. А. Леменовский, М. Ю. Антипин, Молекулярная и кристаллическая структура ряда замещенных 4-ферроцилбифенилов. III Национальная кристаллохимическая конференция. 19-23 мая 2003, Черноголовка. Тезисы докладов, 70.

3. М. В. Макаров, В. П. Дядченко, К. Ю. Супоницкий, Д. А. Леменовский, М. Ю. Антипин, Синтез замещенных 1-ацил-1'-бифенилферроценов. Кристаллическая структура 4-бром-4'-ферроцилбифенила и 1-((S)-3-метилпентаноил)-1'-(4'-цианофенил-4-ил)ферроцена *Изв. АН., Сер. хим.*, 2004, №9, 1864.

4. М. В. Макаров, В. П. Дядченко, М. Ю. Антипин, Синтез, структура и применение в реакции кросс-сочетания трис(4-ферроцилфенил)бороксина. *Изв. АН., Сер. хим.*, 2004, №12, 2657.

02.00

РНБ Русский фонд

2005-4

40934

Принято к исполнению 25/03/2005
Исполнено 25/03/2005

Заказ № 722
Тираж: 100 экз..

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-92
(095) 747-64-70
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

22