

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.015.3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПЛЕКСОВ  $\beta$ -(2,4,7-ТРИНИТРО-9-ФЛУОРЕНИЛИДЕНАМИНО)  
ОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ  
И ТРИФЕНИЛЕН-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

© 2022 г. Г. Н. Бондаренко<sup>а</sup>, С. А. Легков<sup>а</sup>, А. С. Мерекалов<sup>а</sup>, О. А. Отмахова<sup>а</sup>, Р. В. Тальрозе<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, РАН, Москва 119991, Россия

\*e-mail: rtalroze@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.06.2021 г.

После доработки 22.06.2021 г.

Принята к публикации 24.06.2021 г.

Квантово-химические расчеты и ИК-фурье-спектроскопические исследования показали, что  $\beta$ -(2,4,7-тринитро-9-флуоренилиденамино) оксипропионовая кислота (TNF-carb) может выступать в качестве акцептора электронов. Она стабилизирует комплексы с переносом заряда (КПЗ) при взаимодействии с трифенилен-содержащими молекулами состава до 4 : 1. Рассмотренные комплексы стабилизированы прежде всего за счет  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействий, но при одновременном участии водородных связей.

*Ключевые слова:* квантово-химические расчеты, ИК-фурье-спектроскопические исследования, водородные связи

DOI: 10.31857/S0044453722020042

Дискотические жидкие кристаллы, склонные к образованию колончатых фаз за счет  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействий между ароматическими ядрами, проявляют способность к 1D-фотопроводимости. Это свойство можно контролировать либо изменением химического строения молекулы донора электронов, либо соответствующим выбором молекул акцептора [1–6]. Одним из соединений, уже использовавшихся в качестве акцептора для формирования комплексов с переносом заряда (КПЗ) с трифенилен-содержащимися молекулами, является система 2,4,7-тринитро-9-флуоренон (TNF), проявившая себя как система, обладающая исключительными спектральными и фотохимическими свойствами [7–9]. Молекулы TNF имеют близкую к планарной конформацию и легко кристаллизуются с образованием моноклинной ячейки. Спектр поглощения этого соединения характеризуется достаточно слабой полосой при 435 нм, отвечающей  $n$ – $\pi^*$ -переходу, а также полосами 387, 302, 260 и 222 нм, соответствующими  $\pi$ – $\pi^*$ -переходу. Хаверкат и др. [10] использовали методы ЯМР- и КР-спектроскопии для исследования дискотических молекул 2,3,6,7,10,11-гексакис(гексилокси-трифенилен) (Н6Т) и его смеси с TNF и доказали наличие переноса заряда электронов от ядра Н6Т на молекулу TNF, хотя величина участвующего заряда оказалась невелика. Другие межмолекулярные элек-

тронные переходы происходят с участием электронных уровней комплекса Н6Т/TNF. Нижнее возбужденное состояние соответствует  $\pi$ – $\pi^*$ -переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) Н6Т ароматического ядра на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (LUMO) TNF. Это означает, что модификацию электронных свойств таких систем можно осуществлять путем создания различных комплексов. Таким образом, формирование КПЗ можно рассматривать в качестве универсального метода, позволяющего “настраивать” уровни энергии донора и акцептора в соответствии с определенной надмолекулярной структурой системы в целом.

Что касается расположения молекул акцептора в колончатой структуре, то согласно выводам групп Рингсдорфа и Вендорфа [2, 11, 12] молекулы акцептора TNF располагаются внутри колонок, образованных молекулами донора 2,3,6,7,10,11 – гексакис(пентилокси) трифенилена (Н5Т). Однако, позднее в работах Кругловой [13] и Хаверката [14] предлагается расположить молекулы акцептора внутри областей, в которых сконцентрированы алифатические заместители молекул Н5Т, причем ориентированы они вдоль длинных осей колонок. Различие в структуре комплексов с одним и тем же акцептором, и наибольшим различием в длине алифатических заместителей Н5Т и Н6Т, поднимает вопрос о роли

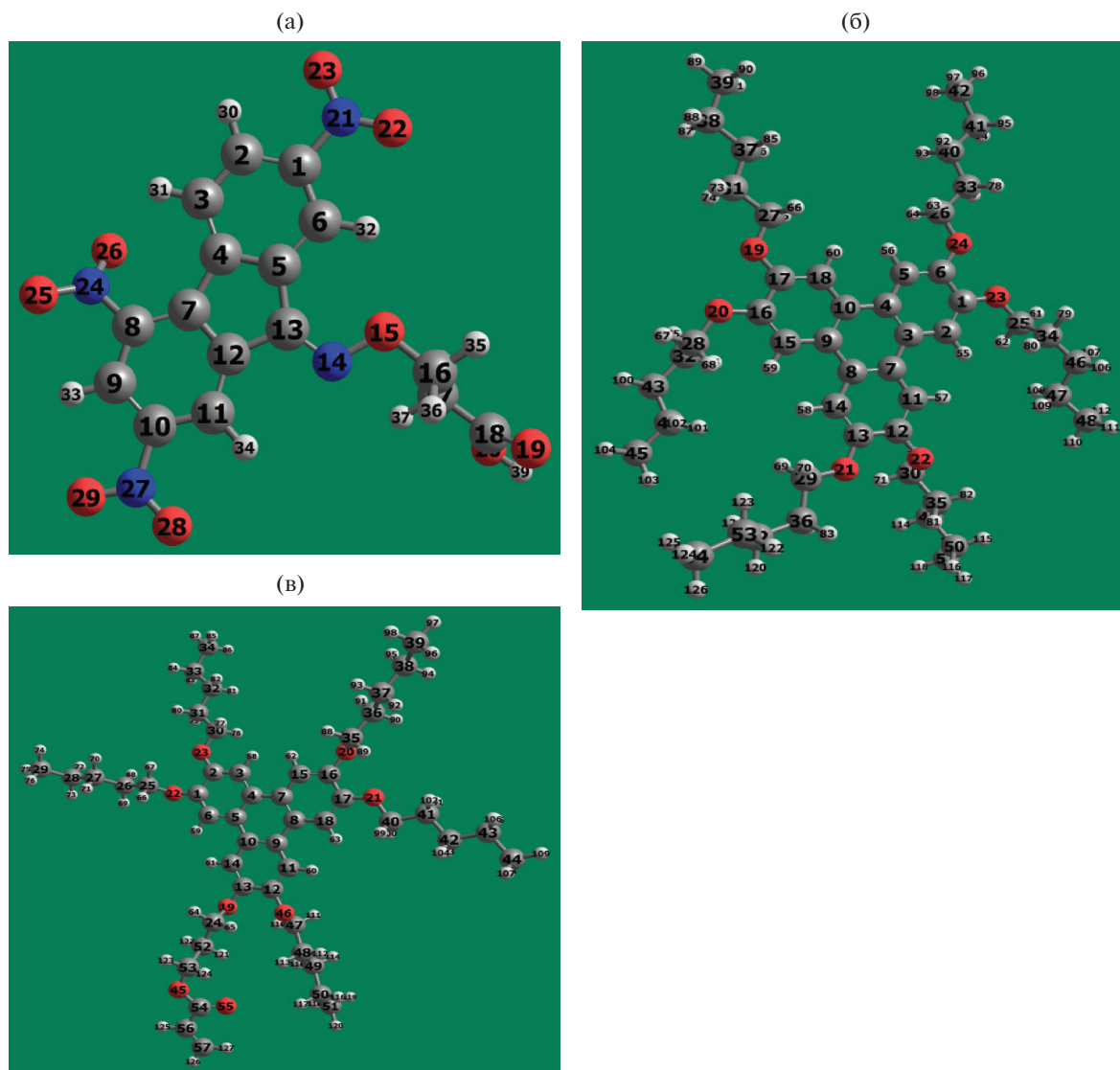


Рис. 1. Строение молекул и нумерация атомов в молекулах TNF-carb (а), H5T (б) и TPh-3A (в).

химического строения компонентов и типа связей, способствующих формированию комплекса.

Целью настоящей работы является исследование молекулярной структуры комплексов дискотических молекул с производным TNF в качестве акцептора. Основная задача заключается в сравнении структуры индивидуальных компонентов и выяснение типа связей, участвующих в комплексообразовании.

В качестве исходных соединений использованы два трифенилен-содержащих молекулярных дискотика, один из которых хорошо известен 2,3,6,7,10,11-гексакси(пентилокси) трифенилена (H5T), имеющий симметричное строение, и его несимметричная модификация, акриловый мономер, 2-(акрилоилокси)-3,6,7,10,11-пентапентилокси трифенилен (TPh-3A). Введение дополнительных функциональных групп в молекулу

мономерного дискотика может обеспечить дополнительную связь для стабилизации комплекса.

Синтез исследуемых систем комплексов был проведен путем смешивания двух компонентов, а именно, дискотических производных трифенилена и молекул  $\beta$ -(2,4,7-тринитро-9-флуоренилиденамино) оксипропионовой кислоты (TNF-carb). Эта кислота в соответствии с нашими предположениями должна обладать свойствами акцептора электронов, а также способствовать формированию водородной связи (Н-связи) за счет взаимодействия карбоксильной группы с молекулами донора. Используя метод ИК-фурье-спектроскопии и квантово-химические расчеты предполагается получить информацию о геометрии и электронной структуре исследуемых комплексов. На рис. 1 приведены структуры исследуемых молекул.

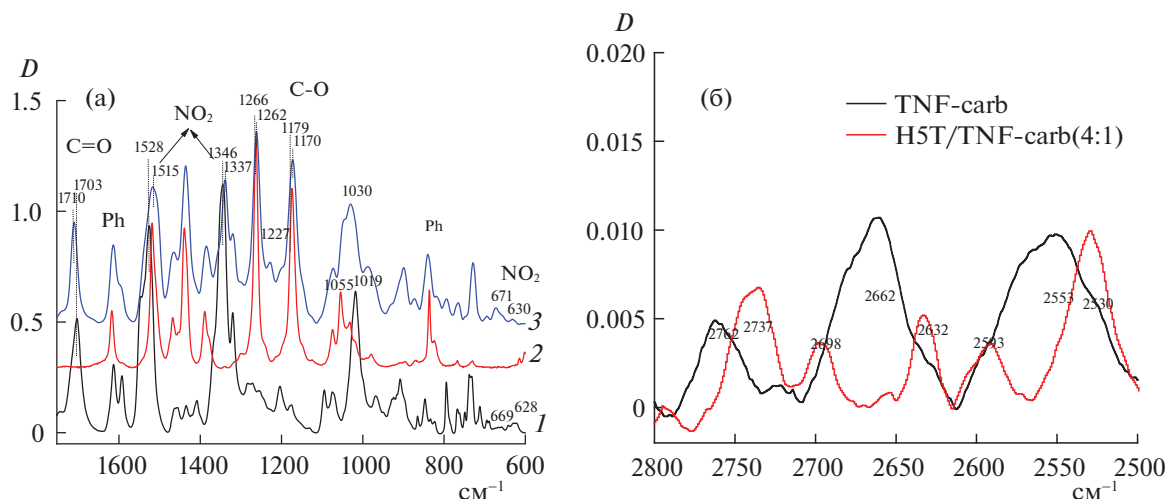


Рис. 2. ИК-фурье-спектры (а): TNF-carb (1), H5T (2), смесь состава 4 : 1 (3); сравнение спектров TNF-carb и H5T/TNF-carb (4 : 1) в спектральной области поглощения карбоксилатной группы (б).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Анализ ИК-спектров твердых порошков выделенных из растворов

На рис.2а представлено сравнение ИК-спектров H5T, TNF-carb и их смеси состава 4 : 1. Сравнение спектров показывает, что смесь не является простой механической смесью, так как ИК-спектр смеси не представляет собой аддитивное наложение спектров исходных соединений. В спектре смеси большинство полос меняют как относительные интенсивности, так и положение максимумов по сравнению со спектрами исходных компонентов смеси.

Максимальные изменения в спектре смеси H5T/TNF-carb (4 : 1), по сравнению со спектрами исходных компонентов, наблюдаются в области поглощения нитрогрупп при 1526, 1344, 600–700 см<sup>-1</sup> (рис. 2а). Полосы валентных колебаний связей N=O (1526, 1346 см<sup>-1</sup>) смещаются в длинноволновую область на 13 и 9 см<sup>-1</sup>, а интенсивность их значительно уменьшается. Две слабые полосы деформационных колебаний  $\delta_{\text{O=N=O}}$  при 669 и 628 см<sup>-1</sup> в спектре TNF-carb также заметно изменяются. Такие спектральные изменения являются признаком перераспределения электронов в узле O=N=O с изменением геометрии и полярности связей в нитрогруппе. Заметные изменения наблюдаются в спектре смеси и в области поглощения простых эфирных связей Ph–O–Alk

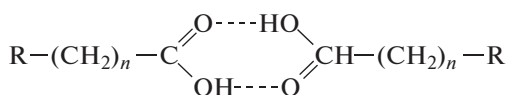


Схема 1. Ассоциат на основе карбоксильной группы TNF-carb с образованием димера.

(1270–1170 см<sup>-1</sup>) в H5T. Сравнение спектра смеси со спектром исходного H5T показывает расщепление этих полос (появление хорошо выраженных плечей и новой полосы 1227 см<sup>-1</sup>, а также сдвиги основных полос в сторону длинных волн). Изменения также происходят в области валентных и деформационных колебаний ароматических колец (1600–1500 и 850–700 см<sup>-1</sup>). Можно предположить, что такие изменения в спектре смеси происходят в результате нековалентного связывания между нитрогруппами TNF-carb и эфирными связями в H5T. Полоса валентных колебаний C=O в карбоксилатной группе TNF-carb смещается на 7 см<sup>-1</sup>. В то же время происходят заметные изменения в спектральной области 1020–1030 см<sup>-1</sup>, относящиеся к деформационным колебаниям карбоксилатной группы.

Карбоксильные группы в боковых заместителях TNF-carb могут образовывать димеры за счет двух водородных связей, как это показано на Схеме 1.

Ассоциаты такого типа характеризуются широкими, слабыми полосами в области 2800–2400 см<sup>-1</sup> [15]. Спектр TNF-carb содержит 3 полосы при 2762, 2662 и 2553 см<sup>-1</sup> (рис. 2б). Что касается спектра смеси, то эти полосы исчезают, и им на смену приходят пять новых полос. Это служит прямым доказательством разрушения димера карбоксильных групп и появления менее симметричного ассоциата, представленного на Схеме 2.

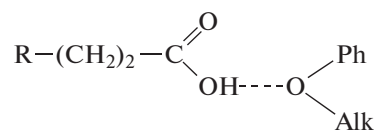


Схема 2. Ассоциат на основе карбоксильной группы TNF-carb и эфирной группы TPh-3A.

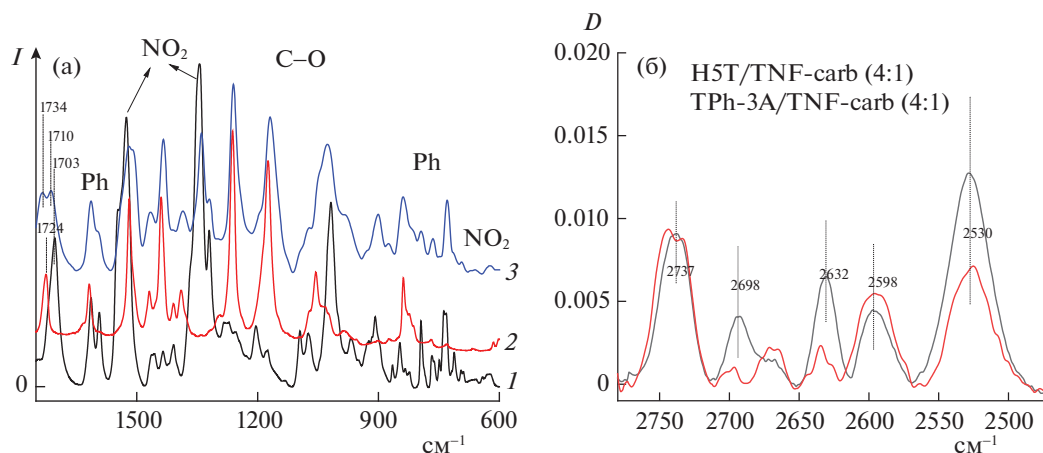


Рис. 3. ИК-фурье-спектры (а): TNF-carb (1), TPh-3A (2), смесь состава 4 : 1 (3); (б): сравнение спектров H5T/TNF-carb и TPh-3A/TNF-carb (4 : 1) в спектральной области поглощения карбоксилатной группы.

Такой ассоциат может образовываться за счет Н-связывания атома кислорода алкокси-группы H5T и атома водорода карбоксилатной группы TNF-carb. В последнем случае электронная плотность на C=O группе должна быть выше, чем в случае димера (Схема 1), в то время как полоса валентных колебаний C=O должна смещаться в более коротковолновую область. Последнее хорошо видно на спектре смеси (рис. 2а).

Подобные изменения происходят и в спектрах смесей TPh-3A/TNF-carb различного состава (4 : 1, 3 : 2, 1 : 1) по сравнению со спектрами исходных компонентов. Это можно продемонстрировать на примере спектров TPh-3A, TNF-carb и их смеси состава 4 : 1 (рис. 3а).

Различие проявляется лишь в том, что валентные колебания связи C=O имеют две полосы при 1734 и 1710 см<sup>-1</sup>. Обе полосы не совпадают с аналогичными полосами в исходных соединениях при 1703 см<sup>-1</sup> (TNF-carb) и 1724 см<sup>-1</sup> (TPh-3A), т.е. каждая из полос сдвинута в сторону коротких волн в спектре смеси. На рис. 3б приведено сравнение спектров двух различных смесей, но одинакового состава 4 : 1. Каждый спектр содержит по пять полос в области поглощения Н-связанных ассоциатов, однако, полосы не совпадают между собой и, кроме того, полосы смеси TPh-3A/TNF-carb расщепляются. Можно полагать, что в этой смеси существуют два типа водородных связей. В дополнение к структуре, показанной на Схеме 2, существует еще одна, которая соответствует

Н-связыванию карбоксилатной группы TNF-carb со сложноэфирной группой TPh-3A (Схема 3).

Таким образом анализ ИК-спектров смесей разного состава H5T/TNF-carb и TPh-3A/TNF-carb дает основание полагать, что между компонентами этих смесей могут возникать комплексы при выделении их из раствора. Однако оценить природу нековалентных взаимодействий только по данным ИК-спектров практически невозможно, поскольку оба компонента смеси имеют по четыре конденсированных ароматических кольца, система сопряжения которых может легко передавать электронную плотность, приводя к изменениям в электронной структуре функциональных групп, и как следствие, к изменениям в колебательном спектре. Более детальное исследование структуры исходных компонентов и возможных взаимодействий между ними с образованием комплексов было выполнено с помощью квантово-химических расчетов.

#### Квантово-химические расчеты молекул TNF-carb, H5T, TPh-3A

Расчеты молекул TNF-carb, H5T and TPh-3A проводились в приближении теории функционала плотности (DFT) в базе 6-31+G(d,p) и были доведены до получения теоретического колебательного спектра каждой молекулы. Сравнение теоретических спектров с ИК-спектрами исходных TNF-carb, H5T and TPh-3A показали хорошее согласие в области основных колебаний [16]. Кроме расчетов в приближении DFT были проведены квантово-химические расчеты в приближении Хартри-Фока (Х-Ф). Основные энергетические, структурные и электронные характеристики рассчитанных молекул, полученные из расчетов DFT и Х-Ф были близки между собой. Оценка возможных π-π-взаимодействий между ароматическими молекулами донора и акцептора

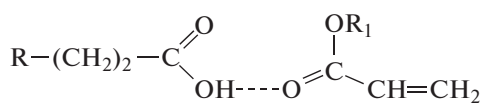


Схема 3. Ассоциат на основе карбоксильной группы TNF-carb со сложноэфирной группой TPh-3A.

проводилась с использованием значений теоретических орбитальных коэффициентов. Поскольку оценку орбитальных коэффициентов удобно проводить из расчетов  $X-\Phi$ , то данные по структурным, электронным и энергетическим характеристикам рассчитанных молекул приводятся из расчетов в приближении  $X-\Phi$ .

### Структура TNF-carb

Структура молекулы TNF-carb представлена на рис. 1а. Молекула TNF-carb имеет довольно протяженный плоский участок, включающий два фенильных кольца, конденсированных с циклопентадиенильным кольцом. В этой же плоскости лежат две нитрогруппы (N21O22O23 и N27O28O29, максимальное расстояние в этом направлении плоскости между O22 и O29 составляет 1.1 нм, а также атомы N14, O15 и C16 в заместителе при C13 циклопентадиенильного кольца (максимальное расстояние в этом направлении плоскости между O29—C16 составляет 0.84 нм). Из обозначенной плоскости выходит атом C17 с карбоксилатной группой C19(O)OH и два кислородных атома O25 и O26 в нитрогруппе при атоме N24, который лежит в плоскости ароматических колец.

Таким образом, структуру молекулы TNF-carb можно представить в виде плоского диска, с несимметричными утолщениями по краям большого диаметра, с одной стороны приблизительно на 0.2 нм, а с другой стороны на 0.1 нм (рис. 1а). При этом площадь всего эллипса приблизительно равна 1 нм<sup>2</sup>, а площадь плоской центральной части (без учета утолщений на краях эллипса) составляет 0.7 нм<sup>2</sup>. Все длины связей, валентные и диэдрические углы молекулы TNF-carb демонстрируют  $sp_2$ -гибридизацию атомов в системе конденсированных ароматических колец, в трех нитрогруппах, и карбоксилатной группе. В группе  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  проявляется хорошо выраженная  $sp_3$ -гибридизация углеродных атомов с валентными углами C—C—H и H—C—H в пределах 112–109.5°.

Анализ электронных характеристик (Табл. 1–3) показывает дефицит электронов во всей плоской  $\pi$ -электронной ароматической системе с достаточно большими положительными зарядами на атомах азота в нитрогруппах и C13 в пятичленном цикле. Все углеродные атомы в системе сопряжения (кроме C5 и C12 в пятичленном цикле) имеют положительные заряды, причем максимальный положительный заряд сосредоточен на C13, из-за чего кратная связь C13=N14 оказывается достаточно полярной: C(+0.38)—N(–0.23).

Из анализа орбитальных коэффициентов граничных орбиталей молекулы TNF-carb следует, что как высшая занятая молекулярная орбиталь (HOMO) так и низшая вакантная молекулярная орбиталь (LUMO) максимальные коэффициенты

имеют на  $P_z$ -орбиталях всех атомов углерода, азота и кислорода, входящих в систему сопряжения. Атомы кислорода при N24 и в боковой карбоксилатной группе (O19, O20) не участвуют в электронном распределении на граничных орбиталях. Такое распределение электронной плотности в молекуле TNF-carb показывает, что и донорные и акцепторные свойства молекулы, определяющие склонность TNF-carb к взаимодействию с другими молекулами, обусловлены в первую очередь системой  $\pi$ -электронов центральной плоской части молекулы. Другими словами, TNF-carb, обладает высокой склонностью к образованию нековалентного связывания типа  $\pi-\pi$ -взаимодействия между плоскими ароматическими системами. Причем такого взаимодействия следует ожидать как между самими молекулами TNF-carb, так и в большей степени с другими ароматическими дискотическими молекулами, обладающими более электроотрицательными атомами в системе сопряжения, поскольку для TNF-carb, как было отмечено выше, характерен дефицит электронов во всей системе сопряжения.

Карбоксилатная группа C19(O19)O20H39, связанная с ароматической системой двумя метиленовыми группами, приподнята над ароматической плоскостью на 2.1 Å. Максимальные отрицательные заряды в молекуле TNF-carb сосредоточены как раз на кислородных атомах карбоксилатной группы: O19 имеет заряд –0.560, O20 –0.596, при этом атомы C19 и H39 в карбоксилатной группе имеют очень высокие положительные заряды +0.753 и +0.365 е соответственно. То есть боковая карбоксилатная группа имеет высокую предрасположенность к водородному связыванию.

Таким образом из результатов квантово-химического расчета можно заключить, что молекула TNF-carb обладает хорошо выраженными акцепторными свойствами и высокой склонностью к образованию комплексов. Энергетически наиболее вероятно возникновение  $\pi-\pi$ -взаимодействия между ароматическими плоскими системами и близкими по энергии взаимодействиями являются ассоциаты через водородные связи по карбоксилатной группе. То есть надмолекулярная структура TNF-carb схематически может быть представлена следующим образом (рис. 4). Исходя из квантово-химических расчетов такая структура должна состоять из цилиндрических стопок с размерами диаметров приблизительно 3 и 1.1 нм.

### Структура H5T

Нумерация атомов и структура молекулы H5T представлена на рис. 1б. Молекула имеет достаточно протяженный плоский участок, поскольку все кислородные атомы и углеродные скелеты двух пентильных заместителей при O19 и O24 лежат в плоскости четырех конденсированных ароматических колец, создавая плоские трансид-

Таблица 1. Геометрические и электронные характеристики молекулы TNF-carb

Атомы				Связи		
Символ	Номер	Заряд $-q(e)$	Электронная плотность	Нумерация	Длина (Å)	Электронная плотность
C	1	+0.119	4.92	C1–C2	1.381	0.54
C	2	–0.114 (+0.120)	4.87	C1–C6	1.383	0.52
C	3	–0.112 (+0.115)	4.88	C1–N21	1.461	0.24
C	4	+0.009	4.80	C2–C3	1.386	0.49
C	5	–0.087	5.06	C2–H30	1.071	0.38
C	6	–0.038 (+0.223)	4.85	C3–C4	1.385	0.55
C	7	+0.066	4.83	C3–H31	1.068	0.38
C	8	+0.143	5.05	C4–C5	1.405	0.53
C	9	–0.048 (+0.229)	4.88	C4–C7	1.493	0.37
C	10	+0.096	4.97	C5–C6	1.380	0.52
C	11	–0.016 (+0.241)	4.84	C5–C13	1.476	0.30
C	12	–0.108	5.04	C6–H32	1.068	0.37
C	13	+0.378	4.56	C7–C8	1.392	0.49
N	14	–0.233	6.74	C8–C9	1.382	0.48
O	15	–0.536	8.43	O8–N24	1.458	0.20
C	16	+0.133 (+0.448)	4.71	C9–C10	1.379	0.51
C	17	–0.350 (+0.005)	5.21	C9–H33	1.070	0.37
C	18	+0.753	4.11	C10–C11	1.382	0.52
O	19	–0.560	8.11	C10–N27	1.458	0.23
O	20	–0.596 (–0.231)	8.18	C11–C12	1.377	0.49
N	21	+0.530	5.65	C11–H34	1.071	0.37
O	22	–0.464	8.32	C12–C7	1.399	0.53
O	23	–0.467	8.31	C12–C13	1.477	0.38
N	24	+0.486	5.76	C13–N14	1.257	0.60
O	25	–0.460	8.28	C14–O15	1.348	0.12
O	26	–0.460	8.32	O15–C16	1.416	0.16
N	27	+0.534	5.65	C16–C17	1.520	0.32
O	28	–0.459	8.31	C16–H35	1.080	0.42
O	29	–0.462	8.31	C16–H36	1.081	0.41
H	30	+0.234	0.41	C17–C18	1.504	0.35
H	31	+0.226	0.43	C17–H37	1.085	0.40
H	32	+0.260	0.38	C17–H38	1.086	0.39
H	33	+0.276	0.37	C18–O19	1.188	0.60
H	34	+0.257	0.39	C18–O20	1.326	0.29
H	35	+0.163	0.51	O20–H39	0.949	0.31
H	36	+0.152	0.54	N21–O22	1.193	0.33
H	37	+0.180	0.50	N21–O23	1.193	0.34
H	38	+0.175	0.51	N24–O25	1.190	0.33
H	39	+0.365	0.33	N24–O26	1.194	0.33
				N27–O28	1.192	0.33
				N27–O29	1.192	0.34

Примечание. В скобках дается заряд на атоме за вычетом заряда на атомах H, связанных с данным атомом.

Таблица 2. Геометрические и электронные характеристики молекулы Н5Т

Атомы				Связи					
Фрагмент молекулы	Номер атома	Заряд, e	Электронная плотность, e	Фрагмент молекулы	Номер	Длина, Å	Электронная плотность, e		
Центральное ароматическое кольцо	C3	-0.019	4.80	Связи С-С в центральном ароматическом кольце	C3-C4	1.389	0.59		
	C4	-0.028	4.80		C3-C7	1.463	0.39		
	C7	-0.030	4.85		C4-C10	1.463	0.40		
	C8	-0.014	4.79		C9-C10	1.390	0.58		
	C9	-0.031	4.80		C8-C9	1.465	0.41		
	C10	-0.020	4.80		C7-C8	1.396	0.57		
Боковые ароматические кольца	C2	-0.190	5.03	Связи С-С и С-Н в боковых ароматических кольцах	C1-C2	1.362	0.58		
	C5	-0.197	5.03		C1-C6	1.362	0.53		
	C11	-0.162	4.94		C2-C3	1.417	0.47		
	C14	-0.198	5.08		C2-H55	1.668	0.38		
	C15	-0.186	5.02		C4-C5	1.419	0.46		
	C18	-0.200	5.04		C5-C6	1.362	0.57		
	H55	+0.157	0.52		C5-H56	1.068	0.38		
	H56	+0.156	0.52		C7-C11	1.412	0.46		
	H57	+0.154	0.51		C11-C12	1.360	0.61		
	H58	+0.155	0.52		C11-H57	1.071	0.37		
	H59	+0.151	0.53		C12-C13	1.411	0.50		
	H60	+0.157	0.51		C13-C14	1.367	0.52		
	C1	+0.387	4.48		C14-H58	1.068	0.38		
	C6	+0.390	4.47		C9-C15	1.418	0.47		
Атомы кислорода	C12	+0.348	4.54	Связи C <sub>Ph</sub> -O	C15-C16	1.362	0.57		
	C13	+0.388	4.55		C15-H59	1.068	0.38		
	C16	+0.385	4.48		C16-C17	1.419	0.53		
	C17	+0.392	4.47		C17-C18	1.362	0.57		
	O19	-0.681	8.46		C10-C18	1.418	0.46		
	O20	-0.686	8.47		C18-H60	1.068	0.38		
	O21	-0.694	8.48		C17-O19	1.345	0.26		
	O22	-0.699	8.51		C16-O20	1.347	0.25		
	O23	-0.685	8.47		C13-O21	1.348	0.25		
	O24	-0.681	8.46		C12-O22	1.357	0.22		
	Пентильные группы	C27	+0.123		4.67	Связи O-Calk	C1-O23	1.345	0.25
		C28	+0.116		4.68		C6-O24	1.345	0.26
		C29	+0.123		4.69		O19-C27	1.403	0.20
		C30	+0.129		4.66		O20-C28	1.406	0.19
C25		+0.112	4.69	O21-C29	1.405		0.19		
C26		+0.116	4.67	O22-C30	1.414		0.19		
C31		+0.231	4.96	O23-C25	1.407		0.19		
C37		+0.224	5.00	O24-C26	1.402		0.20		
C38		+0.213	4.94	Связи С-С и С-Н в пентильных группах	C27-C31		1.518	0.38	
C39		+0.334	4.92		C27-H65		1.088	0.40	
H65		+0.104	0.63		C27-H66		1.088	0.40	
H66		+0.105	0.62		C31-C37		1.529	0.34	
H73		+0.130	0.57		C31-H73		1.086	0.41	
H74		+0.129	0.57		C31-H74		1.086	0.41	
H85		+0.107	0.61		C37-C38		1.529	0.35	
H86		+0.107	0.61		C38-H87		1.089	0.41	
H87		+0.111	0.60		C38-H88		1.089	0.41	
H88		+0.112	0.60		C38-C39		1.528	0.34	
H89		+0.115	0.58		C39-H89		1.086	0.41	
H90	+0.110	0.59	C39-H90	1.087	0.40				
H91	+0.110	0.59	C39-H91	1.087	0.40				

Примечание. В атомах и связях пяти пентильных групп, которые не представлены в таблице все величины совпадают или отличаются от приведенных на 1–2 единицы в третьем знаке после запятой.



Таблица 3. Геометрические и электронные характеристики молекулы TPh-3A

Атомы				Связи				
Фрагмент молекулы	Номер атома	Заряд, e	Электронная плотность, e	Фрагмент молекулы	Номер	Длина, Å	Электронная плотность, e	
Центральное ароматическое кольцо	C4	-0.006	4.78	Связи С–С в центральном ароматическом кольце	C4–C5	1.393	0.58	
	C5	-0.033	4.85		C4–C7	1.467	0.39	
	C7	-0.034	4.85		C7–C8	1.394	0.58	
	C8	-0.011	4.78		C8–C9	1.468	0.40	
	C9	-0.028	4.83		C9–C10	1.399	0.57	
	C10	-0.011	4.83		C5–C10	1.465	0.38	
Боковые ароматические кольца	C3	-0.201	5.07	Связи С–С и С–Н в боковых ароматических кольцах	C4–C3	1.412	0.47	
	C6	-0.158	4.93		C3–C2	1.368	0.52	
	C11	-0.163	4.97		C2–C1	1.410	0.50	
	C14	-0.166	4.97		C1–C6	1.361	0.61	
	C15	-0.161	4.94		C5–C6	1.411	0.47	
	C18	-0.198	5.07		C9–C11	1.408	0.47	
	H58	+0.163	0.50		C11–C12	1.366	0.57	
	H59	+0.169	0.50		C12–C13	1.403	0.49	
	H60	+0.165	0.50		C13–C14	1.365	0.57	
	H61	+0.171	0.50		C10–C14	1.408	0.47	
	H62	+0.164	0.51		C7–C15	1.411	0.47	
	H63	+0.163	0.50		C15–C16	1.361	0.61	
	C1	+0.347	4.54		C16–C17	1.410	0.50	
	C2	+0.392	4.55		C17–C18	1.368	0.51	
Атомы кислорода	C12	+0.352	4.59	Связи C <sub>Ph</sub> –O	C8–C18	1.412	0.47	
	C13	+0.350	4.60		C3–H58	1.068	0.38	
	C16	+0.350	4.54		C6–H59	1.071	0.38	
	C17	+0.391	4.55	Связи O–C <sub>Alk</sub>	C11–H60	1.071	0.37	
	O19	-0.704	8.52		C14–H61	1.071	0.37	
	O20	-0.698	8.51		C15–H62	1.071	0.37	
	O21	-0.692	8.48		C18–H63	1.068	0.38	
	O22	-0.697	8.51		Связи С–О в акрилатной группе	C1–O22	1.357	0.22
	O23	-0.692	8.48			C2–O23	1.346	0.26
	O46	-0.711	8.53			C12–O46	1.358	0.21
C24	+0.115	4.69	C13–O19	1.360		0.21		
Атомы углерода в алкильных группах при атоме кислорода	C25	+0.140	4.66	C16–O20	1.357	0.22		
	C29	+0.123	4.69	C17–O21	1.346	0.26		
	C30	+0.121	4.67	O19–C24	1.414	0.19		
	C35	+0.139	4.66	O20–C35	1.414	0.19		
	Атомы в акрилатной группе	C40	+0.121	4.68	O21–C40	1.406	0.19	
C47		-0.128	4.68	O22–C25	1.414	0.19		
C53		+0.090	4.73	O23–C30	1.406	0.19		
O45		-0.648	8.48	O46–C47	1.419	0.18		
C54		+0.794	4.02	C53–O45	1.423	0.15		
O55		-0.594	8.15	O45–C54	1.325	0.28		
C56		-0.210	5.02	C54–O55	1.192	0.59		
C57		-0.229	4.89	C54–C56	1.485	0.43		
H125		+0.169	0.49	C56–C57	1.319	0.61		
H126		+0.176	0.51	C56–H125	1.074	0.40		
H127		+0.176	0.48	C57–H126	1.075	0.40		
				C57–H127	1.075	0.41		

Примечание. В пяти пентильных группах, не представленных в табл. 2 все величины совпадают с приведенными в табл. 3, или отличаются от приведенных на 1–2 единицы в третьем знаке после запятой.



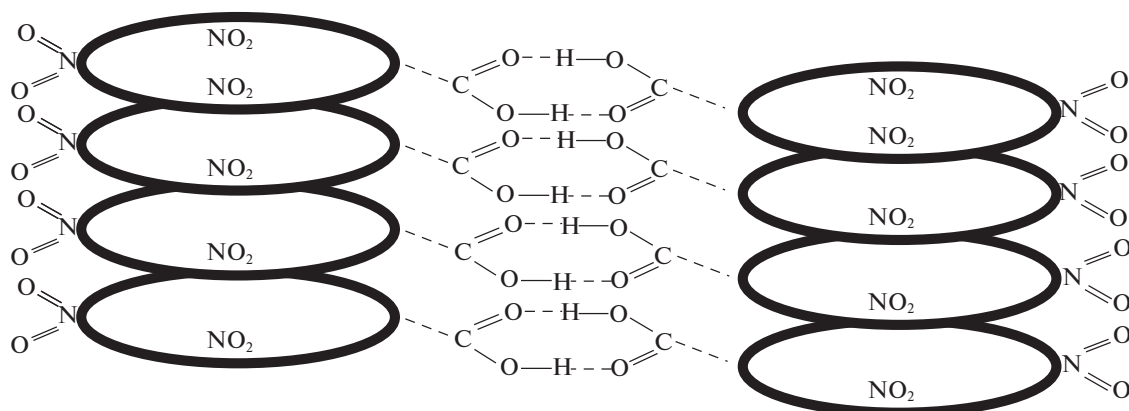


Рис. 4. Схема формирования надмолекулярной структуры TNF-carb.

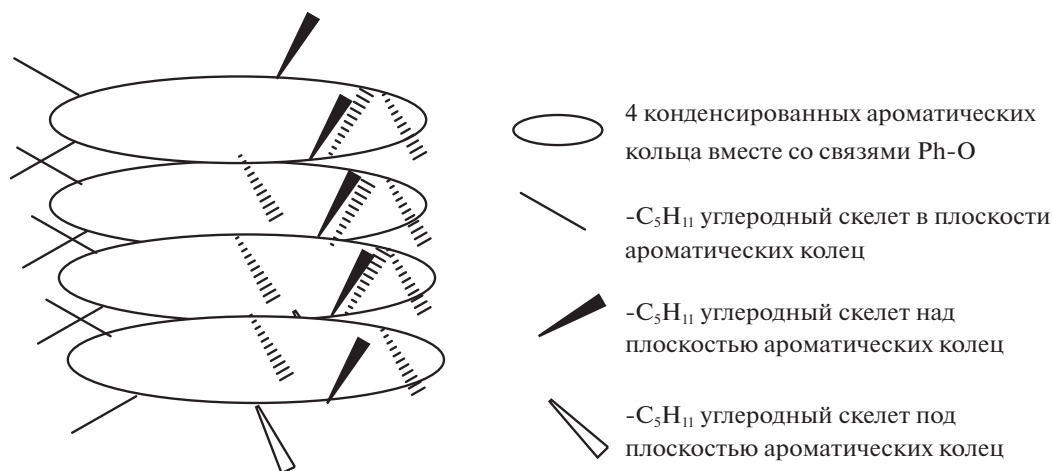


Рис. 5. Модель возможной надмолекулярной структуры Н5Т.

ные зигзаги с диэдрическими углами по  $180^\circ$ . Таким образом плоская часть молекулы, включает в себя две пентильные группы и одну третью часть плоскости, образуемой четырьмя ароматическими кольцами площадью  $0.83 \text{ нм}^2$ . Пентильные группы, пространственная протяженность которых составляет  $0.6 \text{ нм}$ , при четырех остальных кислородных атомах выходят из плоскости ароматических колец, причем две из них при атомах O20 и O22 располагаются под ароматической плоскостью, а две при O21 и O23 – над плоскостью. В работе [17] было проведено моделирование надмолекулярной структуры Н5Т в рамках молекулярной динамики, при этом в качестве молекулярной модели использовалась плоская ароматическая структура, а боковые пентильные группы моделировались как точечная структура. Проведенные нами расчеты показали, что структура Н5Т характеризуется достаточно высокой симметрией молекулы и большой протяженностью плоской части молекулы, а также высокой предрасположенностью к  $\pi$ - $\pi$ -электронным взаимодействиям атомов углерода и кислорода в плоской части молекулы вполне позволяют рас-

положить такие молекулы друг над другом с формированием столбчатых колонок (рис. 5).

Однако целью данного исследования являлось обоснование природы взаимодействия между дискотическими молекулами с различными боковыми функциональными группами, поэтому наибольший интерес представляет анализ структурных, электронных и энергетических характеристик этих молекул, вытекающих из квантово-химического расчета.

Распределение электронной плотности (табл. 2, рис. 5) показывает высокую донорную способность молекулы Н5Т, поскольку все атомы кислорода, лежащие в плоскости ароматических колец и все углеродные атомы, непосредственно не связанные с атомами кислорода, имеют отрицательные заряды, и только атомы водорода и углеродные атомы, связанные с атомом кислорода, заряжены положительно. Электронная плотность на всех связях C-C в ароматических кольцах лежит в пределах  $0.6-0.4 \text{ e}$ , на связях C-O в пределах  $0.3-0.25 \text{ e}$ . То есть потенциальные возможности к электрон-донорным свойствам отдельных углеродных атомов, связей C-C и, тем более, кисло-

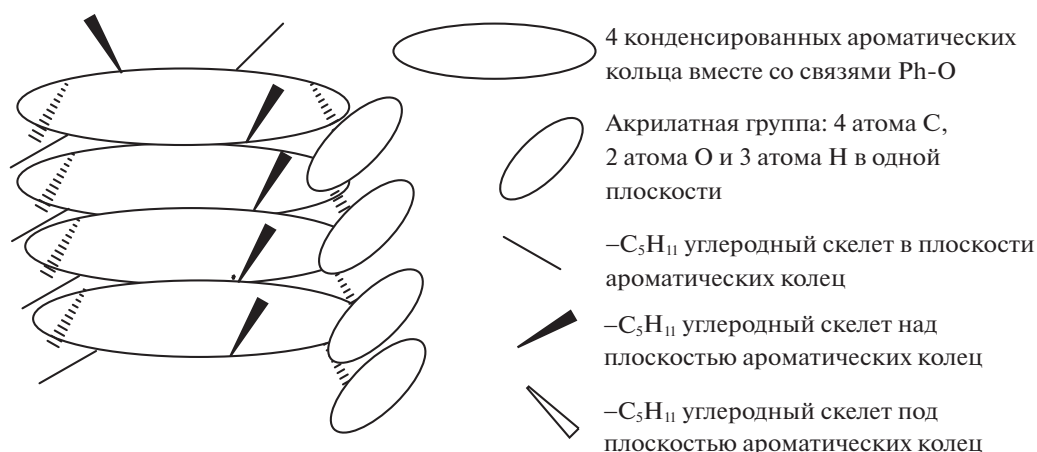


Рис. 6. Модель возможной надмолекулярной структуры TPh-3A.

родных атомов, входящих в систему сопряжения, в молекуле H5T выражены очень ярко. Отрицательные заряды на эфирных кислородных атомах более, чем на 0.15 е выше, чем на кислородных атомах в карбоксилатной группе TNF-carb (табл. 2 и 1), что может приводить к разрушению димеров TNF-carb по карбоксилатной группе (Схема 1) в растворах, и образованию ассоциатов между карбоксилатной группой TNF-carb и кислородным атомом H5T (Схема 2) при выделении из раствора.

#### Структура TPh-3A

Нумерация атомов и структура TPh-3A представлена на рис. 1в. Все эфирные атомы кислорода, также, как и в структуре H5T, лежат в плоскости конденсированных ароматических колец, углеродный скелет двух пентильных лигандов тоже лежит в этой плоскости, два пентильных лиганда расположены над плоскостью и один уходит под плоскость ароматических колец. Плоский акрилатный лиганд, связанный с эфирным кислородом тремя метиленовыми группами, расположен под плоскостью конденсированных колец так, что угол между двумя плоскостями (акрилата и ароматических колец) составляет 44.5°. По аналогии с H5T плоские диски TPh-3A могут укладываться в виде столбчатых колонок (рис. 6), при этом возникают элементы дополнительного структурирования в боковой плоскости за счет возможного  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, обусловленного связями  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ , лежащими в одной плоскости.

#### Нековалентное связывание H5T и TPh-3A с TNF-carb

Анализ структурных и электронных характеристик молекул TNF-carb, H5T и TPh-3A, полученных из квантово-химических расчетов достаточно убедительно показывает склонность к перассоциации за счет водородных связей,

которые могут происходить в растворах двухкомпонентных систем H5T/TNF-carb и TPh-3A/TNF-carb и формирование новых комплексов с водородными связями, показанными на Схемах 2 и 3. Эти результаты хорошо сопоставляются с экспериментальными данными по ИК-спектрам смесей, описанным выше. Анализ энергетических характеристик и значений коэффициентов граничных орбиталей рассчитанных молекул позволяет сделать оценку донорной или акцепторной реакционности каждой из молекул, а также максимальное участие в межмолекулярных взаимодействиях тех или иных атомов. На рис. 7 представлена энергетическая диаграмма граничных орбиталей рассчитанных молекул, из которой очевидно, что донорно-акцепторное взаимодействие между H5T и TPh-3A, как донорами, и TNF-carb, как акцептором, являются причиной образования комплексов между ними. Это обусловлено очень низким расположением по энергетической шкале уровней LUMO TNF-carb и высоким положением уровней HOMO H5T и TPh-3A, причем донорно-акцепторное взаимодействие между H5T и TNF-carb на 0.00965 а.е. = 6.06 ккал/м выгоднее, чем подобное взаимодействие между TPh-3A и TNF-carb.

Анализ орбитальных коэффициентов HOMO и LUMO, представленных в табл. 4, позволяет выделить те структурные узлы молекул, которые вносят наибольший вклад в донорно-акцепторное взаимодействие при образовании комплексов между акцептором электронов TNF-carb и донорами типа H5T и TPh-3A.

Следует пояснить, что абсолютное значение орбитального коэффициента каждого атома определяет потенциальную возможность участия этого атома в любых взаимодействиях с атомами других соединений. Если, например, высокий К (-0.30) на LUMO атома С5 в составе TNF-carb и ничтожно малый К (-0.01) на HOMO означает, что атом С5 будет принимать активное участие в

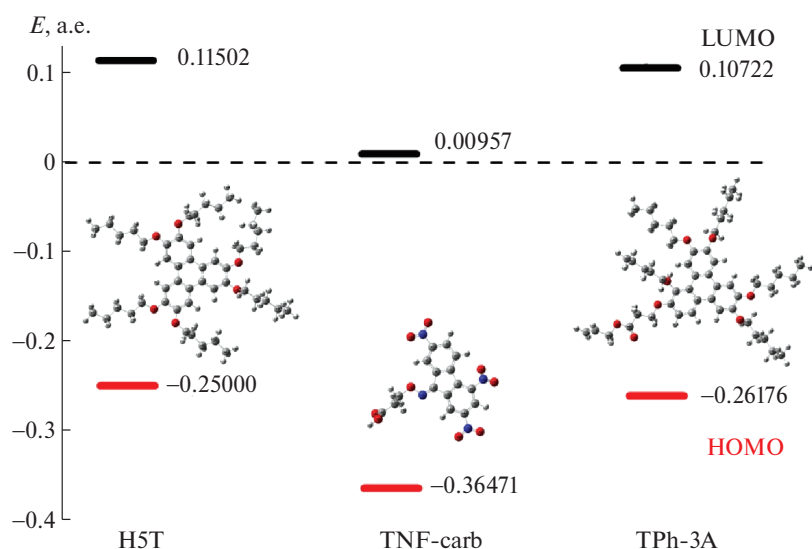


Рис. 7. Энергетическая диаграмма граничных орбиталей.

качестве акцептора, т. е. принимать электроны на свою вакантную орбиталь от подходящего по орбитальной симметрии донора электронов, например от атома C1 в составе H5T, у которого на НОМО  $K = -0.35$ . Знак орбитального коэффициента определяет ее симметрию, поскольку согласно правилу Вудворда–Хофмана, взаимодействовать между собой могут только те молекулы или функциональные группы, у которых одинаковая орбитальная симметрия. Таких подходящих друг другу по симметрии пар для TNF-carb как акцептора и H5T как донора оказывается три, они представлены в верхнем ряду рис. 8.

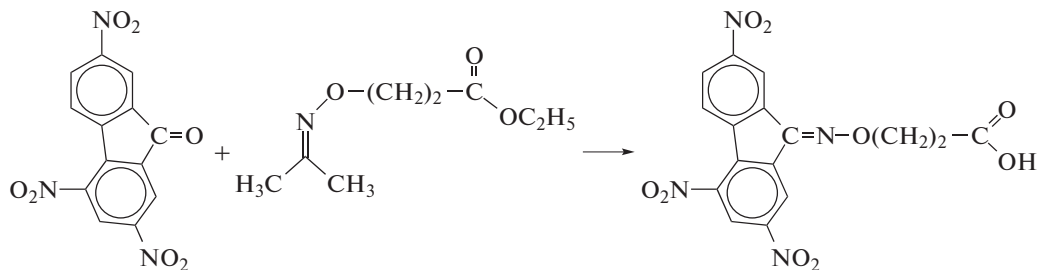
Донорная НОМО орбиталь TPh-3A, подходящая по симметрии для взаимодействия с LUMO TNF-carb оказывается только одна, в которую входят атомы C1–C2–O23, показанная во втором ряду (рис. 8). Из этого следует, что молекула TNF-carb может координировать на себя от одной до трех молекул H5T

или TPh-3A в узлах: C5–C13–N14, C1–N21–O22 и C10–N27–O28. Только H5T может координироваться по этим узлам молекулы TNF-carb разными способами, используя узлы C1–C6–O24, C16–C17–O19 и C15–C16–O20, а молекула TPh-3A только одним способом через узел C1–C2–O23.

К трем молекулам донора (H5T или TPh-3A), связанным с TNF-carb за счет нековалентного  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия, может присоединиться еще одна молекула донора за счет водородной связи по Схеме 2 или 3. В свою очередь, эта молекула H5T (TPh-3A) может координироваться с молекулой TNF-carb по  $\pi$ – $\pi$ -типу, продолжая систему структурирования. Образование таких донорно-акцепторных комплексов приведет к существенной поляризации связей, участвующих в комплексообразовании, что будет проявляться в колебательных спектрах таких молекул, именно так, как было описано в 1 разделе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2,4,7-тринитро-9-флуоренилиденаминоокси)пропионовой кислоты.



Синтез 2,4,7-тринитро-9-флуоренилиденаминоокси)пропионовой кислоты (TNF-carb), опи-

санный в работах [12, 18], проводили по схеме, представленной выше.

**Таблица 4.** Орбитальные коэффициенты ( $K$ ) на  $P_z$ -орбиталях атомов, участвующих в нековалентном взаимодействии

# атома	Орбиталь	TNF-carb		H5T		TPh-3A	
		$K$	$q$ (e)	$K$	$q$ (e)	$K$	$q$ (e)
C1	НОМО	-0.30	+0.12	-0.35	+0.39	+0.37	+0.35
	LUMO	+0.40		-0.15		+0.30	
C2	НОМО	+0.14	-0.11	-0.13	-0.19	+0.29	+0.39
	LUMO	-0.27		-0.20		+0.08	
C5	НОМО	-0.01	-0.09	+0.25	-0.20	+0.43	-0.03
	LUMO	-0.30		-0.27		-0.19	
C6	НОМО	-0.31	-0.04	-0.27	+0.39	-0.04	-0.16
	LUMO	-0.13		-0.10		+0.23	
C10	НОМО	+0.26	+0.10	-0.27	-0.02	-0.11	-0.01
	LUMO	+0.43		-0.49		-0.35	
C13	НОМО	+0.06	+0.38	+0.21	+0.39	-0.04	+0.35
	LUMO	-0.18		-0.01		+0.52	
N14	НОМО	+0.17	-0.23	-	-	-	-
	LUMO	+0.31		-		-	
C15	НОМО	-	-	+0.27	-0.19	-0.19	-0.16
	LUMO	-		-0.19		-0.10	
C16	НОМО	-0.03	+0.13	+0.32	+0.39	+0.11	+0.35
	LUMO	+0.03		-0.18		+0.48	
C17	НОМО	-0.07	-0.35	+0.24	+0.39	-0.31	+0.39
	LUMO	-0.02		+0.18		-0.24	
O19	НОМО	-0.02	-0.56	-0.29	-0.69	+0.02	-0.70
	LUMO	0.0		-0.19		-0.11	
O20	НОМО	-0.02		-0.26	-0.69	-0.04	-0.66
	LUMO	0.0		+0.07		-0.11	
N21	НОМО	0.0	+0.53	-	-	-	-
	LUMO	+0.21		-		-	
O22	НОМО	+0.11	-0.46	+0.02	-0.70	+0.16	-0.70
	LUMO	-0.28		-0.12		+0.06	
O23	НОМО	+0.06	-0.47	+0.28	-0.69	-0.25	-0.69
	LUMO	-0.21		+0.12		-0.04	
O24	НОМО	-	-	+0.27	-0.68	-	-
	LUMO	-		+0.06		-	
N27	НОМО	0.0	+0.53	-	-	-	-
	LUMO	+0.26		-		-	
O28	НОМО	-0.05	-0.46	-	-	-	-
	LUMO	-0.29		-		-	

Было смешано 10 г (25.5 ммоль) TNF (ТСС, Япония) и 4.5 г (26 ммоль) алкилированного оксима в 100 мл уксусной кислоты с 0.75 г (38.5 ммоль) моногидратом 4-толуолсульфоновой кислоты в качестве катализатора. В итоге гид-

ролиза соответствующего сложного эфира и двукратной перекристаллизации из ацетона было получено 8.5 г (85%) продукта:  $T_m = 203^\circ\text{C}$ ; ИК(КBr):  $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц, ацетон –  $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.34 и 9.11 (2s; 1 Ч, Н3),

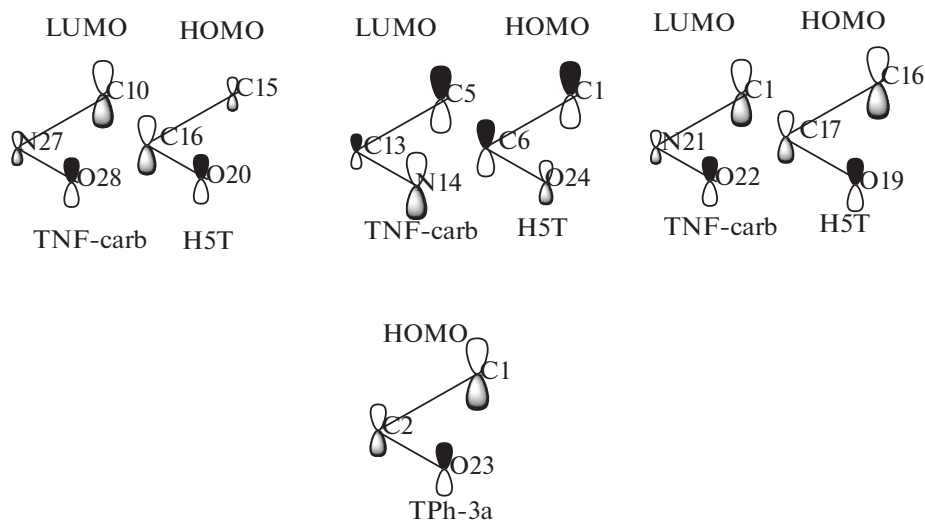


Рис. 8. Энергетическая диаграмма граничных орбиталей молекул TNF-carb, H5T и TPh-3A.

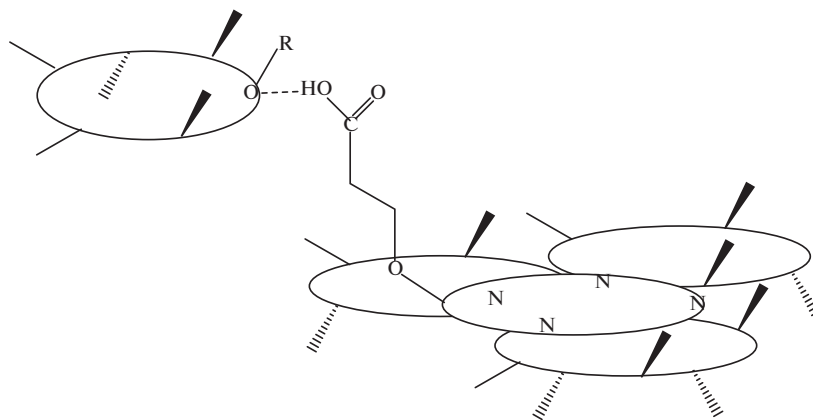


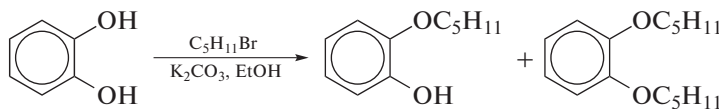
Рис. 9. Модель возможной надмолекулярной структуры комплекса TNF-carb с 4 молекулами H5T.

8.95 и 8.88 (as, 1 Ч, Н1), 8.70 и 8.58 (2s, 1 Ч, Н8), 8.54 и 8.43 (2d, 1 Ч, Н6), 8.28 и 8.18 (2d, 1 Ч, Н5), 4.90 (t; 2H, N–O–CH<sub>2</sub>), 3.02 (t; 2 H, CH, –CO–OH).

Микроанализ: рассчитано С – 47.77%, Н – 2.51%, N – 13.93%; найдено С – 47.80%, Н – 2.50%, N – 13.90%.

### Синтез 2-гидроксипропилакрлата-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена (TPh-3A)

#### Синтез смеси 1-гидрокси-2-пентилоксибензола и 1,2-дипентилоксибензола



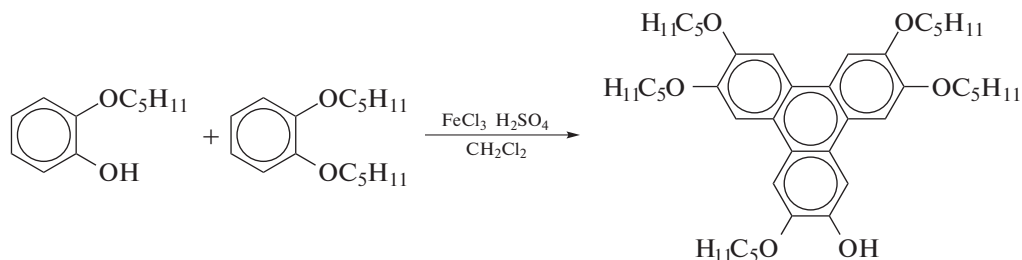
Синтез проводили по методике, описанной в [19, 20]. 22 г бензокатехола, 90.6 г бромпентана, 42.9 г карбоната калия и 110 мл этилового спирта помещали в круглодонную колбу объемом 500 мл.

Полученную смесь кипятили в течение 18 часов в атмосфере аргона. После этого в реакционную смесь добавляли 110 мл хлористого метилена, раствор отделяли от осадка, а осадок трижды промы-

вали хлористым метиленом. Промывочные растворы объединяли с основным раствором и выпаривали. В результате получилось темно-

коричневое масло весом 30 г. Продукт перегоняли в вакууме. Температура кипения продукта составляет 101–108°C (при  $0.9 \times 10^{-3}$  атм). Выход 85%.

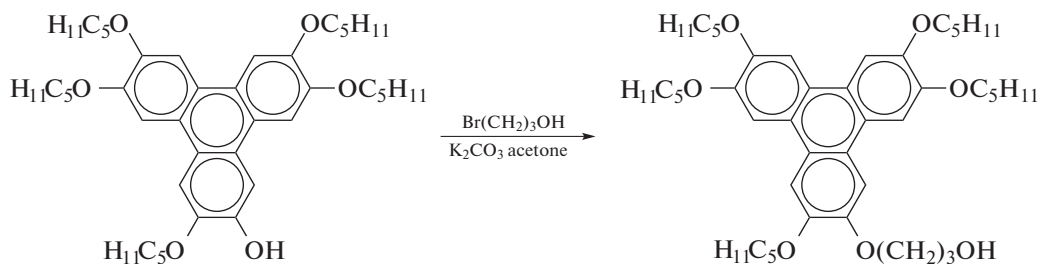
*Синтез 2-гидрокси-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена*



22 г бензокатехола помещали в круглодонную колбу объемом 250 мл, добавляли 50 мл сухого хлористого метилена и при перемешивании заполняли реакционную колбу аргоном. Затем в реакционную колбу добавляли 13 г трихлорида железа и 5 капель концентрированной серной кислоты в трех наборах с интервалом в 15 минут. После 1 часа перемешивания реакционная масса стала желто-зеленой. После завершения реакции (около 4 часов) смесь энергично выливали в охла-

жденный метанол и раствор помещали в холодильник. Через 24 часа осадок отделяли на воронке Бюхнера, несколько раз промывали холодным метанолом. Осадок высушивали в вакууме. В результате была получена смесь веществ массой 25 г. На основании ТСХ-анализа (элюент: петролейный эфир: хлористый метилен 2 : 1) был сделан вывод, что смесь 2,3,6,7,10,11-гексапентилокситрифенилена и 2-гидроксипропилокси-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена.

*Синтез 2-гидроксипропилокси-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена*

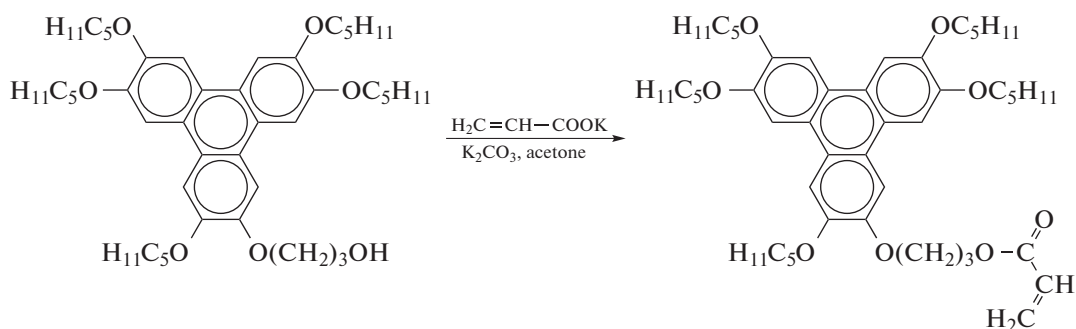


Полученную смесь веществ помещали в трехгорлую колбу объемом 250 мл и добавил 60 мл ацетона. Затем в реакционную колбу вводили 8 г 3-бромпропанола-1 и 7.5 г карбоната калия. Колба была наполнена аргоном. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение 12 часов. Карбонат калия отфильтровывали, промывали хлористым метиленом и метанолом, основной и промывочный растворы объединяли, а раствор выпаривали, в результате чего получалась темно-фиолетовая масса. Выделяли 1-гидроксипропилокси-2,5,6,8,9-пентапентилокситрифенилен, используя хроматографическую колонку с силика-

гелем 60 (63–200 микрон) в качестве адсорбента, а в качестве элюента смесь растворителей: этилацетат : петролейный эфир в соотношении 1 : 4 (для отделения 2,3,6,7,10,11-гексапентилокситрифенилена), а затем в соотношении 1 : 1 (для вымывания из колонки 2-гидроксипропилокси-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена. После выпаривания раствора получали темно-фиолетовое масло, которое выливали в холодный метанол и оставляли в холодильнике на сутки. Затем осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. В результате было получено белое вещество весом 7.5 г. Температура плавления 104°C. Выход 30.3%.



## Синтез 2-оксипропилакрилат-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена



В круглодонную колбу на 250 мл поместили 7.5 г 2-гидроксипропилокси-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена, кристаллик 2,6-дитретбутил-*p*-крезола, 10 мл хлористого метилена, 0.18 мл этиленкарбонилгалогенида и 0.24 мл триэтиламина. После того как в колбу внесли все исходные вещества, добавили еще 10 мл хлористого метилена. Реакцию проводили при перемешивании и нагревании в течение 12 часов. Темно-синюю реакционную смесь после 12 ч нагревания вылили в хорошо охлажденную воду (с кусочками льда). Далее в эту смесь добавили 50 мл хлористого метилена и всю смесь перенесли в делительную воронку, в которую добавили сухой гидрокарбонат натрия, растворив его в вводном слое. Отделили органический слой, а водный промыли хлористым метиленом, объединили основной и промывной растворы, весь органический слой промыли водой три раза и высушили над сульфатом натрия. Упарили раствор, к оставшемуся темно-фиолетовому маслу добавили этиловый спирт и оставили в холодильнике на сутки. Далее отфильтрованные светло-фиолетовые кристаллы были высушены в вакууме. Затем дважды провели очистку вещества на хроматографической колонке (элюент-этилацетат : петролейный эфир 1 : 1). В результате получили вещество белого цвета массой 3.2 г. Выход 16%. Температура плавления 68.1°C, температура изотропизации 97.9°C. Идентификацию полученного мономера проводили методом ПМР спектроскопии (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.84 + 7.81 (6H, Ar-H), 6.42 (d, 1H, CO-CH=CH<sub>2</sub>), 6.13 (dd, 1H, COCH=CH<sub>2</sub>), 5.81 (d, 1H, COCH=CH<sub>2</sub>), 4.47 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCO), 4.31 (t, 2H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO), 4.21 (t, 10H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 2.00–1.86 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.36–2.22 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.65–1.35 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.1–0.8 (t, 15H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

## Синтез 2,3,6,7,10,11-гексакис(пентилокси)трифенилена. (Н5Т)

Н5Т синтезировали в соответствии с хорошо известным процессом, описанным в других работах [19, 20].

## Расчеты

Квантово-химические расчеты моделей всех изученных молекул проводились в два этапа. На первом этапе было проведено обоснование моделей молекул TNF-carb, Н5Т и TPh-3A, использованных в расчетах. Для этого были проведены расчеты DFT в гибридном базисе B3LYP-31+G(*d,p*) в программном пакете Gaussian-09 [16] и получены теоретические колебательные спектры для каждой из моделей. Хорошее совпадение теоретических спектров с экспериментальными ИК-спектрами TNF-carb, Н5Т и TPh-3A убеждают в правомерности использования моделей для расчета электронных и структурных характеристик данных моделей. На втором этапе были проведены квантово-химические расчеты в приближении Хартри–Фока в базисе 6-31+G(*d,p*), получены электронные и структурные характеристики, а также проведен анализ орбитальных коэффициентов и исследованы возможные донорно-акцепторные взаимодействия между молекулами TNF-carb как акцептора и молекулами Н5Т и TPh-3A как доноров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ структуры и электронных характеристик, полученных в результате квантово-химических расчетов, показывает, что TNF-carb, обладающий конденсированной ароматической системой с тремя нитрогруппами, является высокоэффективным акцептором электронов, и имеет сильную склонность к образованию межмолекулярных π–π-стэкинг-взаимодействий. С другой стороны, распределение электронов в боковой карбоксильной группе TNF-carb иллю-



стрирует способность образовывать циклические димеры через водородные связи, которые могут реализоваться в растворах TNF-carb. Присутствие в растворе простого эфира H5T, у которого по данным расчета отрицательный заряд на атоме кислорода на 0.15e выше, чем на атомах кислорода в карбоксилатной группе TNF-carb, может привести к разрушению димеров по карбоксилатной группе и образованию ассоциата через водородную связь между H5T и TNF-carb, который сохраняется при выделении из раствора. Высокая симметрия и большая склонность атомов углерода и кислорода в плоской части молекулы H5T к  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиям создают возможность размещения таких молекул друг над другом в параллельных плоскостях с образованием известной дискотической столбчатой структуры. Это находится в хорошем соответствии с более ранними публикациями.

Электронные характеристики новой дискотической молекулы TPh-3A демонстрируют высокую донорную способность по узлам эфирных групп и сопряженных ароматических колец. Атомы кислорода в акрилатной группе более электроотрицательны, чем атомы кислорода в карбоксилатной группе TNF-carb. Подобно H5T, молекула TNF-carb имеет достаточно большую плоскую поверхность и показывает высокую склонность к взаимодействиям. При выделении из растворов TPh-3A/TNF-carb, димеры также могут быть разрушены из-за образования ассоциатов между карбоксилатной группой TNF-carb и как кислородными атомами эфирных групп TPh-3A, так и с атомами кислорода акрилатной группы в составе TPh-3A, т.е. в отличие от H5T, TPh-3A обладает способностью к образованию дополнительных водородных связей для стабилизации КПЗ.

Существенный вывод следует из оценок устойчивого состава комплекса. Согласно расчетам, TNF-carb может координировать одну, две или три дискотических молекулы за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий. Однако наличие в молекуле TNF-carb карбоксильной группы дает возможность увеличить количество дискотических молекул в комплексе до четырех.

Более того, можно ожидать, что акрилатная группа в TPh-3A способна не только стабилизировать комплексы, но и дает возможность создавать новые полимерные материалы со сложной структурой.

Настоящая работа выполнена в рамках госзадания ИХХС РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Destrade C., Mondon M., Malthete J.* // J. Phys. Colloques. 1979. Т. 40. С. 3.
2. *Ringsdorf H., Wustefeld R., Zerta E. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1989. Т. 28. С. 91.
3. *Markovitsi D., Bengs H., Ringsdorf H.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. Т. 88. С. 1275.
4. *Boden N., Bushby R.J., Clements J. et al.* // J. Mater. Chem. 1995. Т. 5. С. 1741.
5. *Kumar P.S., Kumar S. and Lakshmi Narayanan V.* // J. Phys. Chem. B. 2008. Т. 112. С. 4865.
6. *Kouwer P.H.J., van den Berg O., Jager W.F. et al.* // Macromolecules. 2002. Т. 35. С. 2676.
7. *Luss H.R., Smith D.L.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1972. Т. 28. С. 884.
8. *Minacheva L.K., Sergienko V.S., Strashnova S.B. et al.* // Crystallography Reports. 2005. Т. 50. С. 72.
9. *Bulyshv Y.S., Kashirskii I.M., Sinitskii V.V.* // Phys. Status Solidi A. 1984. Т. 82. С. 537.
10. *Haverkate L.A., Zbiri M., Johnson M.R.* // J. Chem. Phys. 2014. Т. 140. С. 014903.
11. *Markovitsi D., Bengs H., Ringsdorf H.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. Т. 88. С. 1275.
12. *Moeller M., Tsukruk V., Wendorf J.H. et al.* // Liq. Cryst. 1992. Т. 12. С. 17.
13. *Kruglova O., Mencles E., Yildirim Z. et al.* // ChemPhysChem 2007. Т. 8. С. 1338.
14. *Haverkate L.A., Zbiri M., Johnson M.R. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. Т. 116. С. 13098.
15. *West W., Duncan A.B.F.* Chemical applications of spectroscopy. New York–London, Interscience publ. 1956. 659 p.
16. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.2. Licensed by TIPS
17. *Cinacchi G., Colle R., Tani A.* // J. Phys. Chem. B. 2004. Т. 108. С. 7969.
18. *Newman M.S., Junjappa H.* // J. Org. Chem. 1971. Т. 36. С. 2606.
19. *Borner R.C., Bushby R.J., Cammidge A.N.* // Liq. Cryst. 2006. Т. 33. С. 1439.
20. *Schumacher P.* Potoleitfähige diskotische Flüssigkristalle: Von niedermolekularen Modellsystemen zu polymeren Netzwerken: PhD Thesis, Mainz University, 1995. 147 c.