



**UNIwersytet
ŁÓDZKI**



**WYDZIAŁ
CHEMII**
Uniwersytet Łódzki

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Samoorganizujące się materiały paramagnetyczne
oparte na rodniku 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowym**

mgr Szymon Piotr Kapuściński

Promotor: prof. zw. dr hab. inż. Piotr Kaszyński

Uniwersytet Łódzki
Wydział Chemii
Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej

Łódź, wrzesień 2019



mgr Szymon Piotr Kapuściński

Uniwersytet Łódzki

Wydział Chemii

Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej

ul. Tamka 12, 91–403 Łódź

email: szymkap@gmail.com

**Samoorganizujące się materiały paramagnetyczne
oparte na rodniku 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowym**

Promotor: prof. zw. dr hab. inż. Piotr Kaszyński

Recenzenci:

Prof. zw. dr hab. Ewa Górecka, Uniwersytet Warszawski

Dr hab. Artur Stefankiewicz, prof. UAM, Uniwersytet w Poznaniu

Łódź, wrzesień 2019

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi **Panu prof. dr hab. inż. Piotrowi Kaszyńskiemu** za wprowadzenie mnie do świata ciekłych kryształów oraz za umożliwienie mi rozwoju umiejętności związanych z badaniami nad materiałami paramagnetycznymi. Dziękuję za pomoc w zorganizowaniu stażu naukowego w Raleigh w stanie Północna Karolina (USA), wsparcie oraz pouczające dyskusje w ciągu 4 lat trwania doktoratu, a także podczas pisania niniejszej rozprawy doktorskiej.

Szczególne podziękowania składam na ręce opiekuna mojego grantu Preludium **Pana prof. Marcina Jasińskiego** za inspirujące pomysły i cenne uwagi w trakcie przygotowywania projektu badawczego, oraz za owocną współpracę i pomoc merytoryczną w trakcie pisania pracy doktorskiej.

Dziękuję wszystkim **Pracownikom i Doktorantom** Katedry Chemii Organicznej i Stosowanej za wspaniałą atmosferę, wdzięczność i życzliwość w trakcie całych studiów doktoranckich.

Mojej **Narzeczonej** za cierpliwość, wsparcie, wspólne podróże i motywację.

Na samym końcu, chciałbym szczególnie podziękować moim **Rodzicom i Bratu** za wsparcie, motywację i budowanie pewności siebie w ciągu całego mojego życia. Bez Was dużo ciężiej byłoby przetrwać te cztery lata.

Niniejszą pracę doktorską dedykuję mojej córce chrzestnej **Julce**, abyś zawsze była ciekawa świata.

**Przedstawiona rozprawa doktorska została zrealizowana w latach 2015–2019
w ramach projektów badawczych:**



1. Grant Preludium 13 (2018-2020) „Zależność stabilności fazy oraz właściwości magnetycznych w dyskotycznych pochodnych benzo[e][1,2,4]triazynyli” Narodowego Centrum Nauki. Numer Grantu: UMO-2017/25/N/ST5/01805 (jako kierownik; opiekun grantu: dr hab. Marcin Jasiński, prof. UŁ).
2. OPUS 7 (2015–2018) „Organiczne materiały półprzewodnikowe oparte o ciekłokrystaliczne rodniki werdazyłowe” Narodowego Centrum Nauki. Numer Grantu: UMO-2014/13/B/ST5/04525 (jako wykonawca; kierownik grantu: prof. dr hab. inż. Piotr Kaszyński).
3. Grant Młodych (2017) „Badania nad syntezą nowych związków heterocyklicznych” Uniwersytetu Łódzkiego (jako kierownik).

Spis treści

1. Streszczenie w języku polskim	7
2. Streszczenie w języku angielskim (abstract in English)	10
3. Spis publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej	12
4. Wprowadzenie	13
4.1. Budowa i podział materiałów ciekłokrystalicznych	13
4.2. Stabilne rodniki heterocykliczne	18
4.2.1. Klasyfikacja rodników	18
4.2.2. Ogólne właściwości 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu	20
4.2.3. Synteza rodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych	22
4.3. Metody badań właściwości magnetycznych rodników	25
4.3.1. EPR: Spektroskopia Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego	25
4.3.2. NMR: Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Magnetycznego (metoda Evansa)	35
4.3.3. SQUID: Nadprzewodząca Interferometria Kwantowa	36
4.4. Ciekłokrystaliczne rodniki heterocykliczne	38
4.4.1. Rodniki aminoksyłowe	40
4.4.2. Rodniki i dirodniki 6-oksowerdazyłowe	47
4.4.3. Rodniki 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowe	54
4.5. Bibliografia	59
5. Cele i zakres pracy	65
6. Omówienie wyników badań własnych	67
6.1. Mezogeny oparte na rodniku 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowym	67
6.1.1. Mezogeny zgięto-rdzeniowe	68
6.1.1.1. Pochodne oparte na 3,6-dipodstawionym rodniku Blattera	69
6.1.1.2. Pochodne oparte na 2,9-dipodstawionym płaskim rodniku Blattera	72
6.1.2. Izomery półdyskotyczne	76
6.1.3. Mezogenne birodniki i trirodniki	81
6.2. Dirodniki 6-oksowerdazyłowe o architekturze zgięto-rdzeniowej	96

6.3. Podsumowanie i wnioski	105
6.4. Część eksperymentalna	108
6.4.1. Informacje ogólne	108
6.4.2. Wyznaczanie efektywnego momentu magnetycznego rodnika Blattera metodą Evansa	109
6.4.3. Synteza dyskotycznych birodników 6.22[n] i trirodników 6.23[n] pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu	112
6.4.4. Synteza dirodnika 6-oksowerdazylowego o architekturze zgięto-rdzeniowej	120
6.4.5. Przygotowanie próbki dirodnika 6-oksowerdazylowego w polistyrenie do pomiaru VT EPR	126
6.5. Bibliografia	127
7. Pozostała działalność naukowa	129
7.1. Wykaz publikacji nie wchodzących w skład rozprawy doktorskiej	129
7.2. Udział w projektach naukowo-badawczych	129
7.3. Spis komunikatów konferencyjnych	130
7.3.1. Wystąpienia ustne	130
7.3.2. Prezentacje posterowe	130
7.4. Staże naukowe	133
7.5. Nagrody	133
8. Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej	134
9. Oświadczenia współautorów	257

1. Streszczenie w języku polskim

Materiały ciekłokrystaliczne oparte na stabilnych rodnikach organicznych stanowią unikalną klasę połączeń wykazujących jednocześnie cechy typowe dla ciekłych kryształów oraz właściwości magnetyczne charakterystyczne dla układów otwarto-powłokowych rodników. Wybrane zagadnienia dotyczące fundamentalnych własności ciekłych kryształów obejmujące wpływ struktury molekularnej na rodzaj oraz stopień zorganizowania faz ciekłokrystalicznych scharakteryzowano w podrozdziale 4.1. We wprowadzeniu omówiono podstawowe właściwości stabilnych rodników organicznych, ich zastosowanie jako elementów strukturalnych układów samoorganizujących się, a także główne techniki badań właściwości magnetycznych wraz z analizą wyników pomiarów.

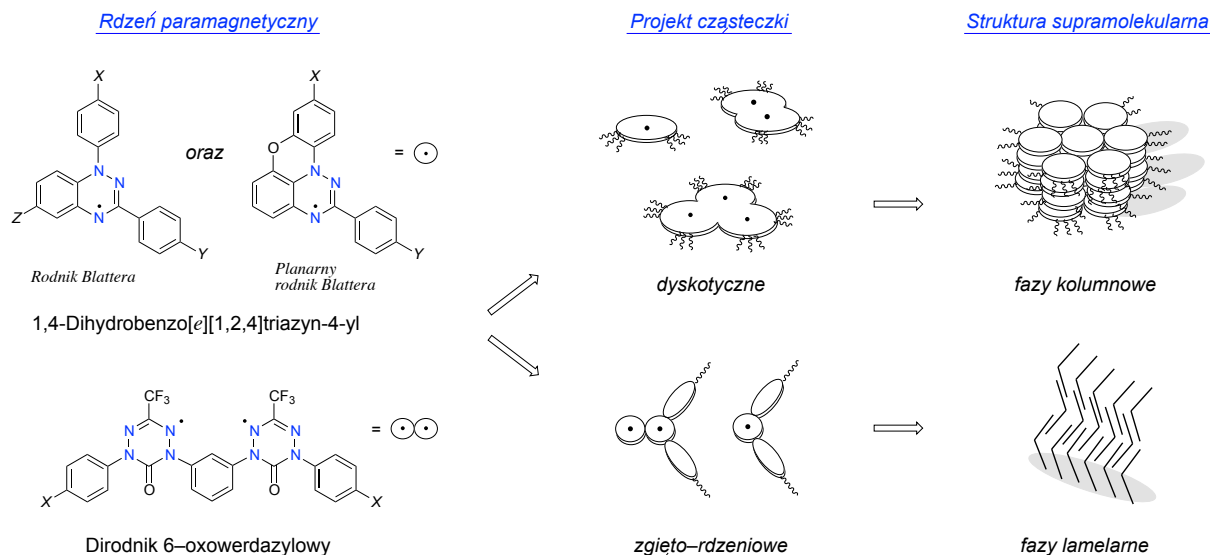
Pośród szerokiej gamy stabilnych rodników, do najczęściej wykorzystywanych w projektowaniu ciekłych kryształów należą rodniki heterocykliczne. Pierwsze prace nad paramagnetycznymi ciekłymi kryształami pochodzą z połowy lat 70. XX wieku, i zorientowane są na wykorzystanie π -zlokalizowanych rodników aminoksyłowych takich jak DOKSYL oraz TEMPO. W kolejnych dekadach zwrócono uwagę także na inne ciekłokrystaliczne rodniki nitroksylowe, m. in. pochodne nitronylo-nitroksylu oraz PROKSYLU, jednakże dopiero w pierwszej dekadzie XXI wieku udało się skutecznie ulokować heterocykliczny rodnik w centrum sztywnego rdzenia cząsteczki z zachowaniem właściwości ciekłokrystalicznych materiału. Z punktu widzenia anizotropii właściwości fizykochemicznych materiałów paramagnetycznych, umieszczenie rodnika w centralnym rdzeniu sprzyja silniejszym międzymolekularnym oddziaływaniom spinowym w fazie ciekłokrystalicznej.

W niniejszej pracy zawarto zwięzły opis dotychczasowych osiągnięć w obszarze ciekłokrystalicznych pochodnych rodników nitroksylowych znajdujący się w podrozdziale 4.4.1. Pionierskie badania nad nową klasą paramagnetycznych materiałów ciekłokrystalicznych pochodnych 6-oksowerdazyli oraz benzo[e][1,2,4]triazynyli, prowadzone w ostatnich latach w Zespole prof. Piotra Kaszyńskiego, wykazały interesujące właściwości fotoprzewodzące oraz silne i zróżnicowane oddziaływania magnetyczne w fazie ciekłokrystalicznej. Najważniejsze informacje na temat obu klas połączeń zebrano w podrozdziałach 4.4.2 i 4.4.3.

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej, poświęconej nowej klasie paramagnetycznych materiałów ciekłokrystalicznych opartych na π -zdelokalizowanych rodnikach było zaprojektowanie molekuł w sposób wymuszający samoorganizowanie się molekuł w fazy ciekłokrystaliczne, ich synteza oraz badania fizykochemiczne, ze szczególnym uwzględnieniem badań magnetycznych, oraz gruntowna analiza zależności struktura–właściwości ciekłokrystaliczne i magnetyczne. Największą uwagę skierowano na rozwój świeżo poznanych ciekłokrystalicznych pochodnych 1,4-dihydro-

benzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu, którego celem było osiągnięcie jeszcze silniejszych oddziaływań magnetycznych.

Założeniem pracy było dostarczenie cennych informacji o tym, jak można uzyskiwać zamierzone właściwości magnetyczne i fotoprzewodzące za pośrednictwem struktury molekularnej mezogenów.



Rycina 1.1. Cel i zakres pracy obejmujący wykorzystanie stabilnych rodników organicznych do samoorganizujących się magnetycznych materiałów ciekłokrystalicznych.

W podrozdziale 6.1.1. opisano syntezę oraz właściwości optyczne, termiczne i magnetyczne pierwszych mezogenów zgięto-rdzeniowych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu. W tym obszarze wyróżniono mezogenne pochodne rodnika Blattera podstawionego w pozycjach C(3) i C(6), wykazujące fazy smektyczne A (SmA), a także mezogeny oparte na planarnym analogu rodnika Blattera wykazujące właściwości fotoprzewodzące oraz przełączanie elektrooptyczne w fazie bananowej B₂.

Zbadano również wpływ efektów konformacyjnych rdzenia na stabilność fazy kolumnowej w półdyskotycznych izomerach strukturalnych i wykazano istotny wpływ pozycji podstawienia dużych objętościowo grup na właściwości ciekłokrystaliczne. Zwiększając stopień skomplikowania struktur anizotropowych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu, przygotowano molekuly dyskopodobne o birodnikowych oraz trirodnikowych rdzeniach, tworzące odpowiednio fazy kolumnowe prostokątne (Col_r oraz Col_{r(o)}) oraz kolumnową heksagonalną (Col_h). Właściwości magnetyczne wszystkich mezogennych pochodnych tej serii analizowano z użyciem techniki VT-EPR.

W ostatnim podrozdziale opisano syntezę oraz badania termiczne i magnetyczne pierwszego dirodnika werdazyłowego o architekturze zgięto-rdzeniowej. Analiza badań magnetycznych wykazała singletowy stan podstawowy dla prostej pochodnej dirodnika, natomiast właściwości mezo-genne rozbudowanej zgięto-rdzeniowej pochodnej zostały zbadane w dwóch seriach mieszanin dwuskładnikowych z użyciem wybranych ciekłokrystalicznych matryc smektycznych.

2. Streszczenie w języku angielskim (abstract in English)

Liquid crystalline materials based on stable organic radicals constitute a unique class of connections, which combine features typical for liquid crystals and magnetic properties characteristic for open-shell systems of radicals. Selected issues regarding the fundamental properties of liquid crystals including the influence of the molecular structure on the type and organization degree of liquid crystalline phases are described in subsection 4.1. The introduction describes the basic properties of organic radicals, their use as structural elements of self-organizing systems, and the main techniques for studying magnetic properties and their analyses as well.

Among the wide range of stable radicals, the most commonly used in the design of liquid crystals are heterocyclic radicals. The first works on paramagnetic liquid crystals come from the mid-1970s, and are oriented to the use of π -localized aminoxyl radicals such as DOKSYL and TEMPO. In next decades, attention was also paid to other liquid crystal nitroxyl radicals, such as nitronyl-nitroxide and PROXYL derivatives, however, only in the latter ones it was possible to successfully locate the heterocyclic radical in the center of the rigid core of the molecule, with maintaining the liquid crystalline properties of the material. From the anisotropic properties (magnetic, dielectric, etc.) point of view, placement of the radical in the central core favors the self-assembly of paramagnetic fragments leading to effective spin-spin interactions in the LC phase.

This work briefly describes the achievements in the field of liquid crystal derivatives of nitroxyl radicals, which are summarized in subsection 4.4.1. Pioneer studies on a new class of paramagnetic liquid-crystalline 6-oxoverdazyl and 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radicals, carried out in recent years in the team of prof. Piotr Kaszyński, showed interesting photoconductive properties and strong and diverse magnetic interactions in the LC phase. The most important information on both connection classes is provided in subsections 4.4.2 and 4.4.3.

The main goal of this doctoral thesis, toward to a new class of paramagnetic liquid crystal materials based on π -delocalized radicals, was to design molecules to self-organizing their paramagnetic fragments into liquid crystalline phases, their synthesis and physicochemical studies, with particular emphasis on magnetic studies, and a thorough analysis of structure–liquid crystalline and magnetic properties relationships. The most attention was paid to the development of the newly-known liquid crystal derivatives of the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl, focused on achieving strong magnetic interaction.

The assumption of the work was to provide valuable information how to obtain the intended magnetic and photoconductive properties by modification of the molecular structure of mesogens.

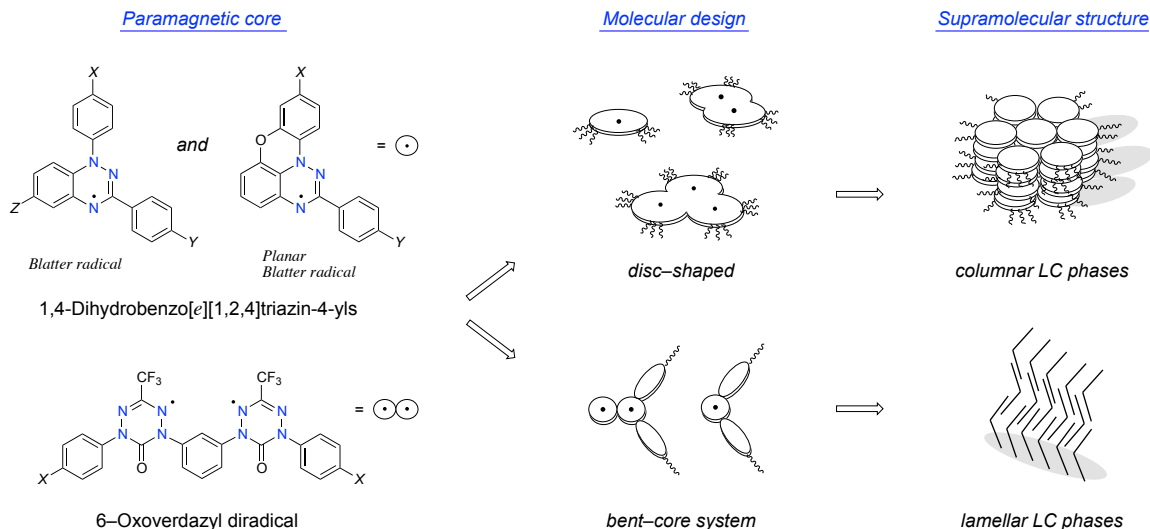


Figure 2.1. Purpose and scope of the work including the use of stable organic radicals for self-organizing magnetic liquid crystalline materials.

In subsection 6.1.1, the synthesis, as well as optical, thermal and magnetic properties of the first mesogens of bent-core derivatives of 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl were described. In this area, mesogenic derivatives of the Blatter radical substituted in the C(3) and C(6) positions have been investigated, showing smectic phases A (SmA) and paramagnetic behavior. Furthermore the planar Blatter radical-based bent-core mesogens were prepared and studied showing photoconductive properties and strong spin-spin exchange interactions induced in chiral banana B2 phase.

The influence of the conformational effects in the core on stability of the columnar phase in half-discotic structural isomers was also investigated. Thermal analysis revealed that the steric factors of bulky substituents have a significant effect on the columnar phase stability. Increasing the complexity of the anisotropic structures of 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl derivatives, disk-like molecules with bi- and tri-radical cores were prepared and studied showing columnar rectangular (Col_r and $\text{Col}_{r(o)}$) and columnar hexagonal (Col_h) phases, respectively. The magnetic properties of all mesogenic derivatives of this series were analyzed using VT-EPR spectroscopy.

The last section describes the synthesis and thermal and magnetic studies of the first verdazyl diradical with bent-core architecture. The analysis of magnetic measurements (EPR, SQUID) revealed a “open” singlet ground state for a simple derivative of the diradical, while the mesogenic properties of bent-core derivative were studied in two series of binary mixtures using selected liquid crystalline smectic matrices.

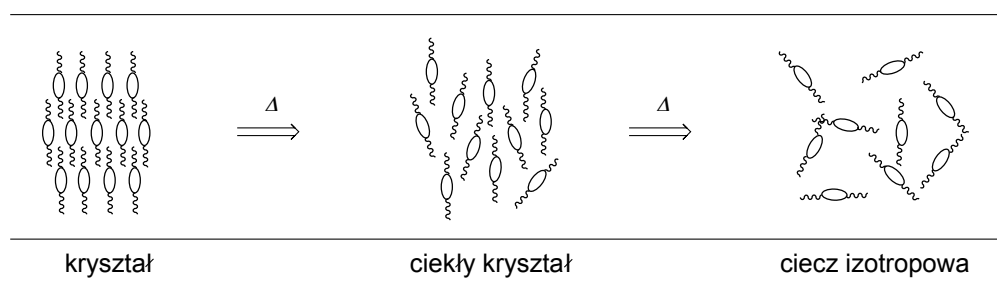
3. Spis publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej

- D–1** S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pociecha, M. Jasiński, J. Szczytko, P. Kaszyński,
”Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]-
triazin-4-yl”
J. Mater. Chem. C, **2018**, 6, 3079-3088.
Impact Factor (IF) = 5.98
- D–3** M. Jasiński, S. Kapuściński, P. Kaszyński,
„Stability of a columnar liquid crystalline phase in isomeric derivatives of the 1,4-dihydro-
benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl: Conformational effects in the core”
J. Mol. Liq. **2019**, 277, 1054-1059.
Impact Factor (IF) = 4.51
- D–4** P. Kaszyński, S. Kapuściński, S. Ciastek-Iskrzycka,
”Liquid crystalline derivatives of heterocyclic radicals”
Adv. Het. Chem., **2019**, 128, 263–331.
Impact Factor (IF) = 3.07

4. Wprowadzenie

4.1. Budowa i podział materiałów ciekłokrystalicznych

Ciekłe kryształy (LC) to materiały wykazujące przejściowy stan skupienia materii pomiędzy klasyczną cieczą izotropową a kryształem (Ryc. 4.1).¹ Molekuły uwięzione w sieci krystalicznej typowego kryształu wykazują uporządkowanie pozycyjne oraz orientacyjne względem siebie, podczas gdy powyżej temperatury klarowania tj. w fazie izotropowej, tracą oba te parametry i zyskują swobodę przemieszczania się oraz rotacji we wszystkich kierunkach, tworząc ciecz o chaotycznym i przypadkowym ułożeniu cząsteczek LC. Pośredni stan skupienia ciekłych kryształów odbija się na ich pośrednich właściwościach fizykochemicznych. Stan ten wyróżnia unikalne połączenie cech cieczy, jaką jest płynność, ze swego rodzaju uporządkowaniem dalekiego zasięgu, typowym dla struktur krystalicznych, pociągającym za sobą anizotropię właściwości fizycznych (optycznych, dielektrycznych, magnetycznych i innych). W ten sposób ciekłe kryształy stanowią stan pośredni w sposobie zorganizowania pomiędzy ciałem stałym a cieczą, i z tego powodu, uważa się je za *czwarty stan skupienia* materii. Cząsteczki ciekłych kryształów zwykle nazywane są mezogenami, a fazy ciekłokrystaliczne mezofazami, od greckiego słowa *meso* – pośredni, natomiast samo to zjawisko wymienne jest z pojęciem mezomorfizmu.

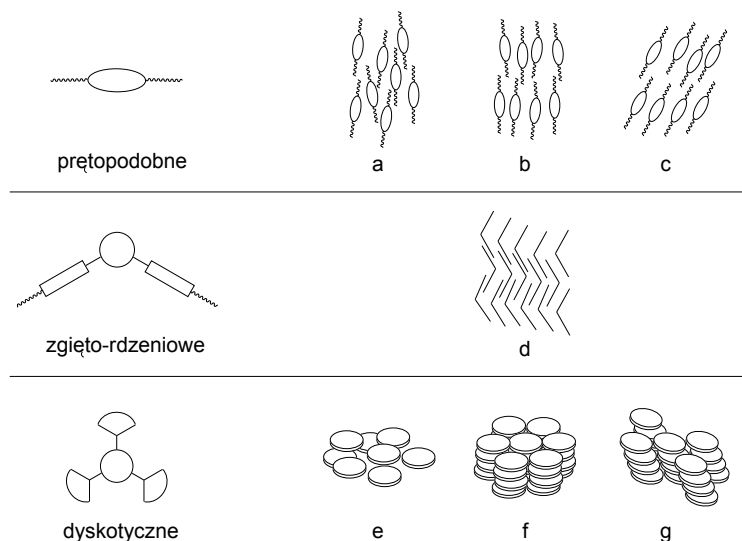


Rycina 4.1. Przykładowe ułożenie molekuł w kryształ, ciekłym kryształ oraz cieczy izotropowej.

Jednym z kryteriów podziału materiałów LC jest sposób indukowania fazy ciekłokrystalicznej. W tym kontekście wyróżnia się tzw. termotropowe LC, które indukują fazy LC wskutek zmiany temperatury oraz liotropowe LC, których fazy ciekłokrystaliczne otrzymywane są poprzez rozpuszczenie związku w odpowiednim rozpuszczalniku. W tym drugim przypadku rodzaj fazy zależy od stężenia roztworu i wyróżnia się trzy główne typy struktur liotropowych – micelle, układy cylindryczne oraz struktury lamelarne złożone z warstw podwójnych (dwuwarstw).

W mojej pracy badawczej skupiłem się na termotropowych ciekłych kryształach, których syntezę i właściwości opiszę w Rozdziale 6.

Z chemicznego punktu widzenia ciekłe kryształy są związkami organicznymi lub metaloorganicznymi o niskiej masie cząsteczkowej bądź wysokocząsteczkowymi polimerami zbudowanymi z cząsteczek o silnie anizotropowych kształtach. Wśród nich wyróżniamy trzy główne typy architektur: prętopodobne, dyskopodobne oraz zgięto-rdzeniowe, tworzące razem ponad dwa tuziny odrębnych faz ciekłokrystalicznych. Różnią się one sposobem upakowania oraz stopniem zorganizowania molekuł. Z fizycznego punktu widzenia, tworzenie faz LC polega na nanosegregacji niekompatybilnych elementów cząsteczek, tj. sztywnych rdzeni, odpowiadających za uporządkowanie, oraz fragmentów elastycznych (przeważnie łańcuchów alifatycznych) tzw. „ogonów” zapewniających płynność. Często są to substancje polarne o niezerowym momencie dipolowym reagujące na przyłożone pole elektryczne.



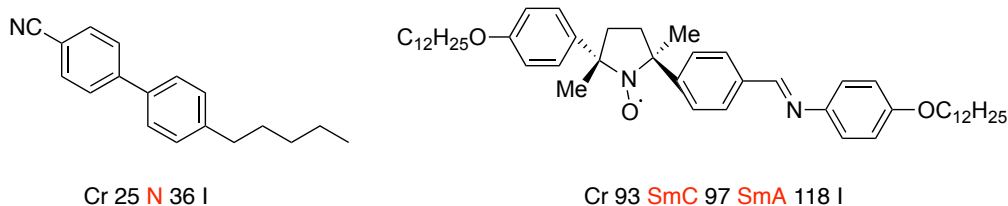
Rycina 4.2. Trzy główne typy architektury związków ciekłokrystalicznych oraz możliwe sposoby ich samoorganizowania się w fazy ciekłokrystaliczne: (a) nematyczna, (b) smektyczna A, (c) smektyczna C, (d) bananowa, (e) nematyczna dyskotyczna, (f) kolumnowa heksagonalna, (g) kolumnowa prostokątna. Linie faliste symbolizują elastyczne podstawniki, koła – sztywne rdzenie, a klipy podstawniki w kształcie wachlarza. Molekuły dyskopodobne zawierają sztywne rdzenie z promieniowo rozstawionymi elastycznymi ogonami.

Podstawowymi technikami identyfikacji fazy ciekłokrystalicznej są badania optyczne, termiczne oraz rentgenograficzne. Badania optyczne polegają na obserwacji zmian w teksturze związku pod wpływem temperatury, przy użyciu optycznego mikroskopu polaryzacyjnego (POM). Na tym etapie opisać już można kilka parametrów: dwójłomność, która określa czy molekuły

w fazie ciekłokrystalicznej układają się równolegle czy prostopadle do powierzchni szkiełka, teksturę, która pozwala odróżnić główne typy faz (nematyczną, smektyczną, kolumnową) oraz przybliżone temperatury przejść fazowych. Szczegółową analizę termiczną tj. dokładne wartości temperatur oraz entalpii przejść fazowych, wykonuje się przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Natomiast pomiary rentgenograficzne (proszkowy XRD) pozwalają „zajrzeć” w głąb struktury supramolekularnej i sprecyzować rodzaj oraz stopień uporządkowania molekuł w fazie ciekłokrystalicznej.

Molekuły prętopodobne (rod-like)

Do najlepiej poznanych należy zaliczyć mezogeny o strukturze prętopodobnej. Przykładowe architektury mezogenów prętopodobnych przedstawiono na Ryc. 4.3. W strukturze takich molekuł należy wyróżnić kilka komponentów: pierwszym jest sztywny rdzeń zawierający przynajmniej dwa pierścienie (aromatyczne, alifatyczne albo oba) połączone ze sobą bezpośrednio lub przez grupę łączącą np. estrową, azową czy iminową. Drugą składową są elastyczne łańcuchy, zwykle alkilowe bądź alkoksylowe, umieszczone, albo na jednym, albo na obu końcach rdzenia molekuly. W fazach skondensowanych sztywne rdzenie mają tendencje do lokowania się blisko siebie, a elastyczne łańcuchy orientują się wokół rdzenia tworząc płynne medium. Efektywnym sposobem poprawiającym nanosegregację komponentów molekuly mezogenu, a więc indukcję faz LC, jest wprowadzanie małych grup polarnych, takich jak np. cyjanowej (-CN), hydroksylowej (-OH), oraz halogenów do rdzenia molekuly. Podobny efekt uzyskuje się wprowadzając do łańcucha alifatycznego fragment perfluoroalkilowy, który częściowo usztywnia łańcuch, a efekt fluorofobowy wymusza dodatkową nanosegregację w obrębie łańcucha. Tak więc, istnienie fazy ciekłokrystalicznej, jej stabilność, zakres temperaturowy oraz stopień zorganizowania to kompromis pomiędzy kompatybilnością wszystkich elementów struktury i zależy od ich proporcji.

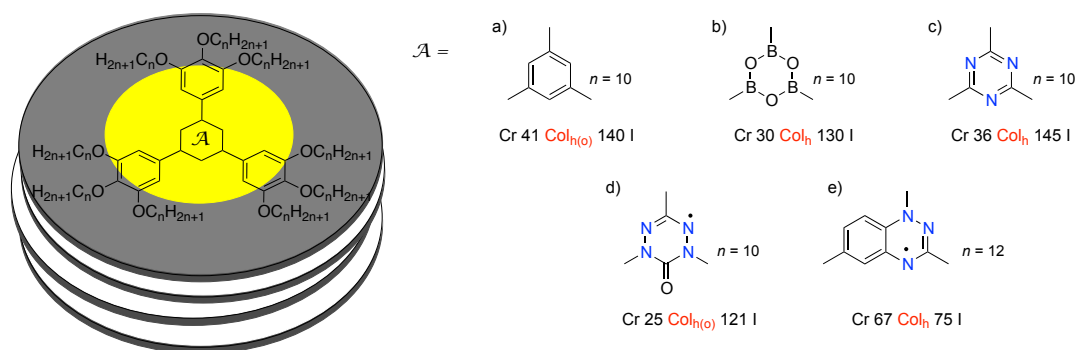


Rycina 4.3. Przykłady molekuł o strukturach prętopodobnych wykazujących fazy kalamityczne: Z lewej, jedna z pierwszych, najprostszych struktur liniowych (powszechna nazwa 5CB),² z prawej – molekula z wbudowanym rodnikiem nitroksylowym do centralnego rdzenia cząsteczki.³

Prętopodobne ciekłe kryształy tworzą fazy kalamityczne (Ryc. 4.2a–c) różniące się stopniem uporządkowania. W fazie nematycznej (N) molekuły porządkują się w jednym wybranym kierunku, a wypadkowa kierunku ich długich osi nazywana jest директором $\mathbf{n}$ (Ryc. 4.2a). Jest to jedyny porządek występujący w tej fazie. Jeżeli jednak do fazy nematycznej dodamy pewien porządek pozycyjny molekuły zaczną tworzyć warstwy – fazy smektyczne. Fazy te różnią się kierunkiem direktora, który jest prostopadły do płaszczyzny warstwy w fazie smektycznej A (SmA, Ryc. 4.2b) lub pochylony w fazie smektycznej C (SmC; długie osie cząsteczek pochylają się do płaszczyzny warstwy, Ryc. 4.2c). Ten typ cząsteczek zdominował przemysł elektroniczny w obszarze wyświetlaczy ciekłokrystalicznych.

Molekuły dyskopodobne (disc-shaped)

Inny rodzaj faz ciekłokrystalicznych indukowany jest przez molekuły dyskopodobne. Podobnie jak pochodne prętopodobne, zbudowane są ze sztywnego rdzenia oraz kilku, zazwyczaj od 6-ciu do 9-ciu, elastycznych łańcuchów rozłożonych wokół rdzenia tak, że molekuły te kształtem przypominają dysk (Ryc. 4.4). Cząsteczki takie mają tendencje do układania się jedna na drugiej tworząc kolumny których wnętrza składają się ze sztywnych rdzeni, a peryferyjną otoczkę stanowią łańcuchy alifatyczne skierowane do zewnątrz. Sposób zorganizowania takich dwuwymiarowych (2D) supramolekularnych struktur decyduje o rodzaju fazy dyskotycznej (Ryc. 4.2e–g). Najczęściej spotykanymi są fazy kolumnowe heksagonalne (Col_h, Ryc. 4.2f) oraz kolumnowe prostokątne (Col_r, Ryc. 4.2g), których kolumny wpisane są odpowiednio w siatkę sześciokąta foremego oraz prostokąta. Mezogeny dyskotyczne wzbudziły duże zainteresowanie, od kiedy zaobserwowano w nich niezwykłą zdolność do transportu ładunku elektrycznego przebiegającego wzdłuż kolumn.⁴

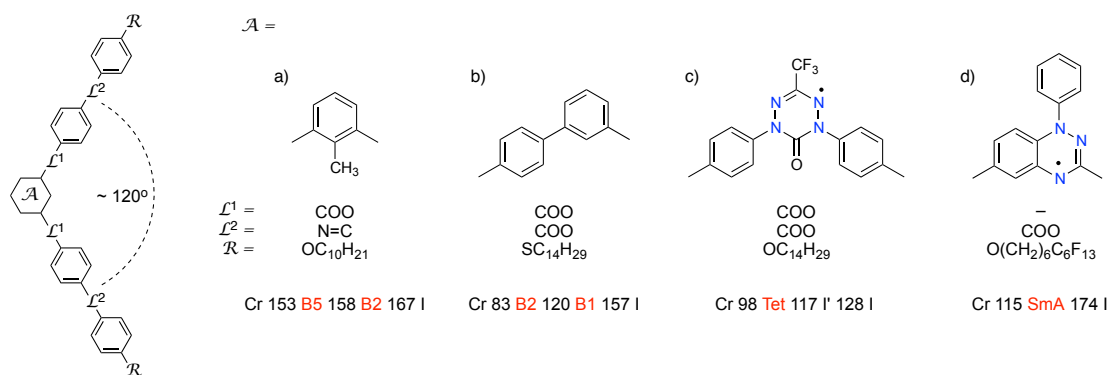


Rycina 4.4. Przykład architektury dyskopodobnej tworzącej fazy kolumnowe oraz wpływ centralnego pierścienia na stabilność fazy ciekłokrystalicznej. Rdzeń cząsteczki zaznaczono żółtym kolorem, a szarym – alifatyczną otoczkę złożoną z łańcuchów alkilowych. Odnośniki: (a)⁵, (b)⁶, (c)⁷, (d)⁸, (e)⁹.

Z tego powodu, w przedstawionych badaniach własnych znaczną uwagę poświęcono projektowaniu i syntezie molekuł dyskopodobnych sprzyjających indukcji faz dyskotycznych.

Molekuły zgięto-rdzeniowe (bent-core)

Zjawisko ciekłokrystaliczności obserwuje się również w przypadku innych architektur molekularnych, np. w układach o silnie wygiętej strukturze (Ryc. 4.5).¹⁰ Struktury tego typu zwykle otrzymuje się poprzez ulokowanie molekuł prętopodobnych w odpowiednich pozycjach sztywnego rdzenia. Przykładami takich rdzeni są np. 1,3-dipodstawiony benzen, 3,6-dipodstawiony naftalen, oksadiazol, a także di-podstawione rodniki werdazyłowe i benzo[*e*][1,2,4]triazynyłowe. Molekuły zgięto-rdzeniowe mogą tworzyć fazy typowe dla cząsteczek prętopodobnych – fazę nematyczną lub fazy smektyczne. Jednakże, często obserwuje się, że z powodów sterycznych rotacja molekuł wokół ich długich osi zostaje zahamowana skutkując dalekozasięgowym uporządkowaniem momentów dipolowych, i w rezultacie, pojawieniem się niezerowej spontanicznej polaryzacji elektrycznej z możliwością przełączania elektrooptycznego. Jest to nietypowe zjawisko tworzenia faz LC o cechach faz chiralnych z molekuł achiralnych! Z tych powodów są one obiektem wzmożonego zainteresowania w ostatnich latach. Ze względu na swój łukowaty kształt cząsteczki zgięto-rdzeniowe często określane są jako banano-podobne, skąd pochodzi nazwa tworzonych przez nie faz – bananowe (B₁-B₈, Ryc. 4.2d). Mezogeny o silnie wygiętym rdzeniu wykazują dużą łatwość tworzenia nie tylko faz lamelarnych (smektycznych) ale także faz LC z dwuwymiarową (2D) periodyczną modulacją gęstości – faz kolumnowych.



Rycina 4.5. Przykłady rdzeni stosowanych do projektowania cząsteczek zgięto-rdzeniowych oraz przejścia fazowe dla wybranych molekuł. Sztywny rdzeń cząsteczki stanowią pierścienie aromatyczne, natomiast część elastyczna składa się z łańcuchów alkilowych lub fluoroalkilowych. Odnośniki: (a)¹¹, (b)¹², (c)¹³, (d)¹⁴.

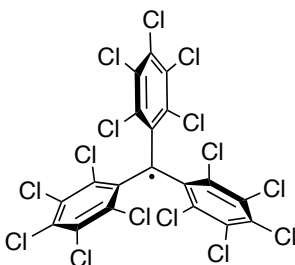
W dalszej części zaprezentowane zostaną związki nowej klasy o architekturze zgięto-rdzeniowej oparte na stabilnych rodnikach będących jednym z przedmiotów badań w ramach niniejszej rozprawy.

4.2. Stabilne rodniki heterocykliczne

4.2.1. Klasyfikacja rodników

Rodniki są to indywidua chemiczne o nieparzystej liczbie elektronów walencyjnych, tzn. posiadające niesparowany elektron na pojedynczo obsadzonym orbitalu SOMO (ang. *singly occupied molecular orbital*).¹⁵ W konsekwencji, większość rodników wykazuje właściwości paramagnetyczne dlatego podstawową techniką badania rodników jest spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR, której wykorzystanie, opis parametrów pomiaru oraz interpretacja wyników w kontekście paramagnetycznych ciekłych kryształów zostaną opisane w kolejnym podrozdziale.

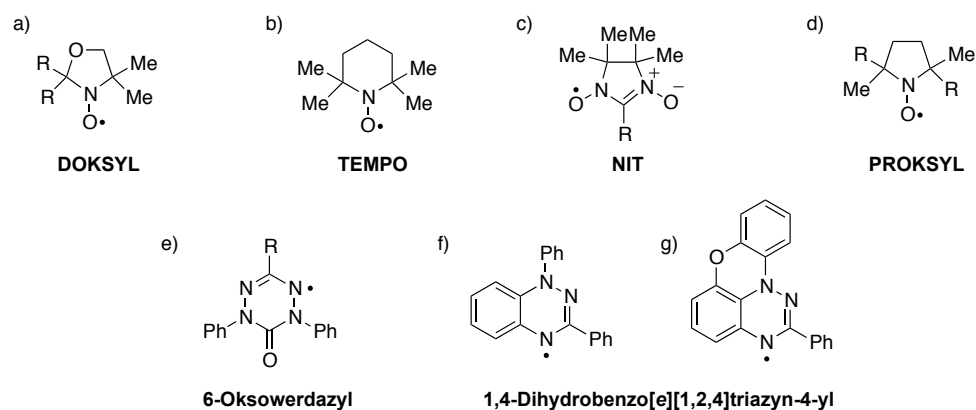
Reaktywność i trwałość rodników organicznych jest bardzo zróżnicowana. Zazwyczaj są to nietrwałe, wysoce reaktywne związki ulegające reakcjom wtórnym. Co istotne, trwałość rodników jest determinowana przez dwa główne czynniki: steryczne i elektronowe, które można do pewnego stopnia kontrolować. Pierwszy z nich polega na osłanianiu centrum rodnikowego przy użyciu objętościowo dużych grup np. *tert*-butylowej, czy perchlorowanych pierścieni aromatycznych, ograniczając dostęp do czynników zewnętrznych. Doskonałym przykładem sterycznej osłony rodnika jest perchlorowana pochodna rodnika Gomberga (Ryc. 4.6).¹⁶



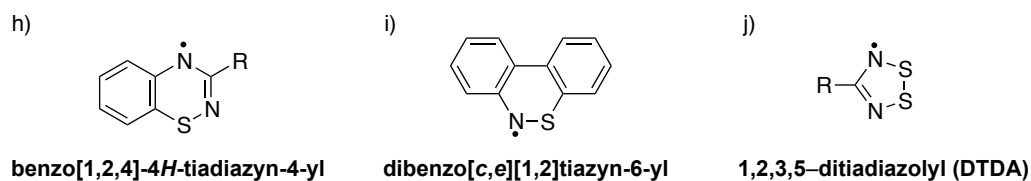
Rycina 4.6. Struktura stabilnego rodnika perchlorotrifenyłometylowego.

Drugim czynnikiem znacząco wpływającym na trwałość rodnika jest stabilizacja elektronowa wynikająca z π -delokalizacji, przy czym większa liczba struktur rezonansowych powoduje lepszą delokalizację niesparowanego elektronu w obrębie układu π^* , co z kolei wpływa na obniżenie energii wewnętrznej cząsteczki. Z tego wynika znacznie wyższa trwałość rodników π -zdelokalizowanych niż zlokalizowanych. Podobny wzrost trwałości obserwuje się w obecności heteroatomowych grup

funkcyjnych. W niektórych przypadkach dochodzi do skumulowania się tych czynników i powstają wysoce stabilne oraz superstabilne rodniki, które wykorzystuje się jako bloki budulcowe m.in. do zaawansowanych materiałów magnetycznych. Na szczególną uwagę zasługują wysoce stabilne rodniki heterocykliczne umożliwiające modyfikacje ich struktury w oparciu o standardowe metody syntezy organicznej.¹⁷ Przykłady takich rodników przedstawiono na Ryc. 4.7 i 4.8. Podczas gdy wiele rodników nitroksylowych¹⁸ i hydrazylowych, takich jak rodniki przedstawione na Ryc. 4.7a-g, są wyjątkowo stabilne w warunkach standardowych, rodniki heterocykliczne zawierające siarkę, takie jak układy benzo[e][1,2,4]tiadiazyn-4-yłowe¹⁹ (Ryc. 4.8h) oraz dibenzo[c,e][1,2]tiazyn-6-yłowe²⁰ (Ryc. 4.8i) są wrażliwe na obecność tlenu atmosferycznego, co znacznie ogranicza możliwości ich zastosowania w materiałach ciekłokrystalicznych.



Rycina 4.7. Struktury heterocyklicznych stabilnych rodników jako blok budulcowy do ciekłych kryształów.



Rycina 4.8. Struktury rodników heterocyklicznych zawierających siarkę.

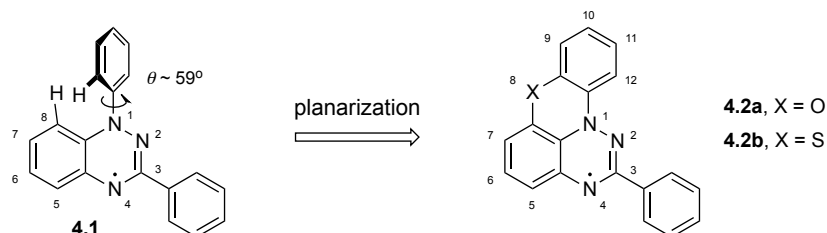
Heterocykle przedstawione na Ryc. 4.7 są rodnikami π^* , czemu zawdzięczają swoją wyjątkową stabilność. Można wśród nich wyróżnić te, które są π -zlokalizowane (Ryc. 4.7a, 4.7b i 4.7d) oraz rodniki π -zdelokalizowane (Ryc. 4.7c i 4.7e–g). Kluczowym elementem strukturalnym pierwszej grupy jest fragment $\text{NO}^\bullet$ pochodzący od prototypowego rodnika $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$, który jest izoelektronowy z anionorodnikiem etylenu $[\text{CH}_2\text{--CH}_2]^\bullet$. Wśród rodników π -zdelokalizowanych wyróżniamy układy

posiadające liniową topologię układu π typu pentadienylowego (Ryc. 4.7c i 4.7e) oraz rodniki typu aromatycznego (Ryc. 4.7f i 4.7g).^{21,22} Dla przykładu, rodnik 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowy, przedstawiony na Ryc. 4.7f, jest izoelektronowy z anionorodnikiem naftalenu posiadającym układ $11-\pi$ elektronowy z rozległą delokalizacją w obrębie sprzężonego układu π . Jak wspomniano, stopień zdelokalizowania spinu jest jednym z czynników mających główny wpływ na stabilność rodnika. Dlatego stabilizacja rodników π -zlokalizowanych nie mających „rozmytego” spinu uzyskiwana jest poprzez czynniki steryczne, np. poprzez podstawienie objętościowo dużymi grupami, podczas gdy rodniki π -zdelokalizowane nie wymagają takiej przestrzennej ochrony, co z kolei znacząco wpływa na stabilność fazy ciekłokrystalicznej, zależnej od cech przestrzennych cząsteczki. Rozważając konformacje strukturalne oraz pozycje podstawienia pierścienia heterocyklicznego, rodniki TEMPO (Ryc. 4.7b) i nitroksylo-nitronylowe (Ryc. 4.7c) są monopodstawione (odpowiednio w pozycjach C(4) i C(2)), i zazwyczaj znajdują się na jednym z końców molekuly prętopodobnej (albo na końcu rdzenia albo w części elastycznej). Rodnik DOKSYLU (Ryc. 4.7a) również został wstawiony do łańcucha alifatycznego molekuł liniowych, podczas gdy PROXYL (Ryc. 4.7d) jako pierwszy stanowił część sztywnego rdzenia prętopodobnych ciekłych kryształów z dołączonymi długimi ramionami w pozycjach C(2) i C(5). Geometria, niewielka zabudowa przestrzenna, oraz wielostronna możliwość podstawiania rodników 6-oksowerdazylowych i 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych sprawiają, iż rodniki te z powodzeniem zastosowano jako centralne rdzenie molekuł dyskopodobnych oraz zgięto-rdzeniowych.

4.2.2. Ogólne właściwości 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu

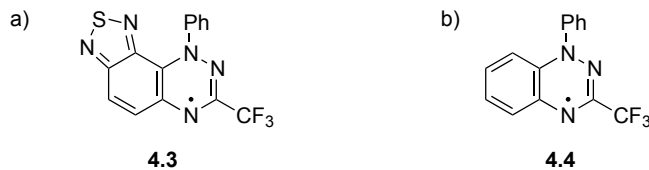
1,3-Difenylo-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yl, odkryty w 1968 roku przez H. M. Blattera,²¹ jest pierwszą i najprostszą strukturalnie pochodną wyjątkowo stabilnych rodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych. Początkowo niewiele uwagi poświęcano temu rodnikowi (ok. 10 prac do 2009 roku), ale około dekadę temu nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania (ok. 60 wszystkich prac do 2019 roku) wynikający z jego stosunkowo wysokiej stabilności chemicznej i termicznej, otwartopowłokowej strukturze elektronowej, odwracalnym procesom redoks, wąskim oknie elektrochemicznym (1.2 V)²³ oraz absorpcji światła w szerokim zakresie spektrum widzialnego.²⁴ Wspomniane cechy powodują, że jest on szczególnie interesującym elementem strukturalnym w kontekście badań nad zaawansowanymi materiałami magnetycznymi,^{9,25,26} w tym jako blok budulcowy do ciekłych kryształów, spintroniki, elektroniki molekularnej, chemii polimerów,²⁷ problemów pozyskiwania i magazynowania energii, chemii medycznej,^{28,29} a także fotowoltaiki.³⁰ Kilka lat temu prof. Kaszyński podjął badania nad ciekłokrystalicznymi pochodnymi 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu, które są głównym tematem mojej pracy doktorskiej.

Jak wspomniano, 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yl jest heteroaromatycznym rodnikiem 11- π elektronowym, izoelektronowym z anionorodnikiem naftalenowym. Cechą wspólną wszystkich poznanych do tej pory 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yl jest obecność grupy aryłowej lub hetaryłowej przy atomie azotu w pozycji N(1). Jednakże, pomimo iż podstawnik ten połączony jest z centrum o wysokiej gęstości elektronowej, delokalizacja spinu z N(1) na aryl jest ograniczona z powodu słabego nakładania się orbitali układu π wynikającego z oddziaływań sterycznych pomiędzy C(8)-H i C(*orto*)-H.³¹ Wyniki pomiarów spektroskopowych EPR oraz obliczeń kwantowo-chemicznych wskazują, że mniej niż 10% gęstości spinowej rodnika zdelokalizowana jest w obrębie podstawnika aryłowego ulokowanego w pozycji N(1), natomiast niemal 70% tej gęstości skoncentrowane jest na trzech atomach azotu.^{32,33} Ostatnio udało się jednak wzbogacić pierścień aryłowy (w pozycji N(1)) o dodatkowe 9.1% gęstości spinowej wskutek planaryzacji całego układu.²² Efekt ten osiągnięto poprzez połączenie pozycji C(8)-H i C(*orto*)-H poprzez atom tlenu w pochodnej **4.2a**. Nieco niższe zwiększenie gęstości elektronowej (7.9%) zanotowano dla analogu siarkowego **4.2b** (Ryc. 4.9).²²



Rycina 4.9. Struktura oraz system numerowania atomów w rodniku Blattera oraz w jego planarnym analogu.

Jednym z kluczowych powodów zainteresowania powyższymi rodnikami są ich właściwości magnetyczne, które zależą od struktury molekularnej oraz struktury kryształu. Ten obszar badań zainicjował Neugebauer pod koniec lat 80,^{33,34} ale ostatnio wiedzę tę znacząco pogłębili Koutentis i Rawson na początku tej dekady,^{35,36} oraz inni.^{22,37} Ich badania dostarczyły fundamentalnej wiedzy o korelacji magneto-strukturalnej oraz spinowych oddziaływaniach międzycząsteczkowych w ciele stałym. Pochodne 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yl wykazują zwykle niskowymiarowe (charakter łańcuchowy 1D) oddziaływania antyferro-³⁸ lub ferromagnetyczne,³⁹ lub oba,³⁶ jednakże w niektórych pochodnych o rozszerzonym sprzężonym układzie π -elektronowym, zaobserwowano silne oddziaływania spinowe.⁴⁰

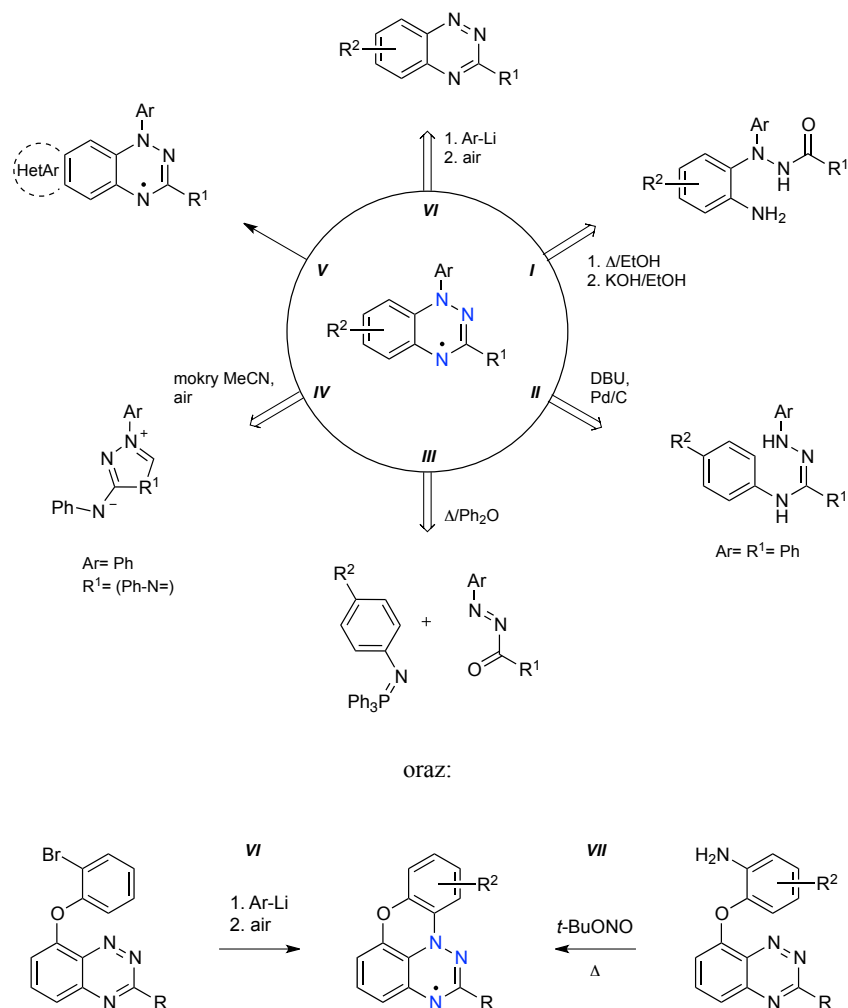


Rycina 4.10. Struktury wybranych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu: (a) **4.3** o silnych oddziaływaniach antyferromagnetycznych oraz (b) **4.4** wykazująca rzadko spotykane przejście magnetyczne diamagnetyzm–paramagnetyzm.

Przykładowo, 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yl **4.3** (Ryc. 4.10a) wykazuje silne oddziaływania antyferromagnetyczne (całka wymiany $J = -302 \text{ cm}^{-1}$).⁴¹ Z kolei w pochodnej 1-fenyl-3-trifluorometylo-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu (**4.4**, Ryc. 4.10b) zaobserwowano, rzadko spotykane w rodnikach hydrazylowych, odwracalne i ostre przejście pomiędzy fazą diamagnetyczną a paramagnetyczną w temperaturze $\sim 60 \text{ K}$.³⁶

4.2.3. Synteza rodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych

Wieloletnie zainteresowanie pochodnymi 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu doprowadziło do opracowania kilku alternatywnych dróg syntezy tej klasy związków (Ryc. 4.11). Dwa oryginalne podejścia zaproponował Koutentis. Pierwsze z nich opiera się na reduktywnej cyklokondensacji odpowiedniego arylohydrazynu (metoda **I**),²³ drugie zaś na oksydatywnej 6- π elektrocyklizacji amidrazonów w obecności katalitycznych ilości Pd/C i DBU (usprawniona metoda Blattera,²¹ metoda **II**).⁴² Oba te podejścia mają jednak pewne ograniczenia związane m.in. ze stabilnością substratów, niskimi wydajnościami oraz niedostępnością niektórych atrakcyjnych w kontekście materiałów ciekłokrystalicznych arylohydrazyn, stanowiących kluczowe substraty w syntezie.



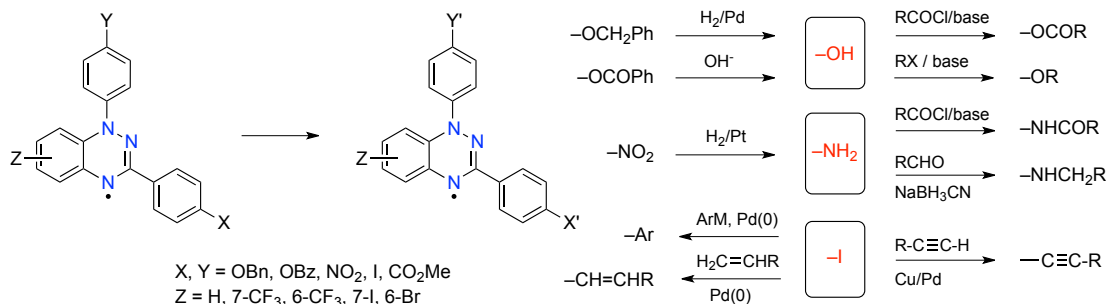
Rycina 4.11. Najważniejsze strategie syntezy pochodnych rodnika Blattera (metody I–IV i VI) oraz jego planarnego analogu (metody VI i VII).

Do innej metody syntezy, opracowanej niedawno, wykorzystano reakcję aza-Wittiga *N*-aryloiminofosforanów z aryldiazenami w wysokich temperaturach (metoda III).⁴³ Tworzenie 3-amino-1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu zaobserwowano również podczas spontanicznej hydrolizy trwałego karbenu triazoliowego w acetonitrylu zawierającym kilka procent wody (metoda IV),⁴⁴ a samą strukturę rodnika niejednokrotnie poddawano transformacjom post-cyklizacyjnym w obrębie sprzężonego pierścienia benzenu (V).^{45–47}

Ostatnio, w Zespole prof. Kaszyńskiego opracowano dwie oryginalne metody syntezy pochodnych rodnika Blattera z dobrymi całkowitymi wydajnościami, wykorzystujące stabilne i łatwo dostępne pochodne benzo[*e*][1,2,4]triazyny. Jedna z nich polega na selektywnej azafilewej addycji

arylolitu do macierzystej benzo[*e*][1,2,4]triazyny z wytworzeniem anionu, który pod wpływem powietrza ulega spontanicznemu utlenieniu do rodnika (metoda VI).⁴⁸ Metoda ta pozwala na wprowadzanie rozmaitych podstawników arylowych w pozycję N(1) heterocykla i jest dobrą alternatywą otrzymywania 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu o ciekłokrystalicznych wymogach strukturalnych. Co więcej, oprócz łatwej kontroli struktury, cała synteza wolna jest od paramagnetycznych zanieczyszczeń od metali takich jak żelazo i nikiel, a wysoka stabilność produktów pośrednich pozwala na ich pełne scharakteryzowanie i przechowywanie przez dłuższy czas. Metoda ta znalazła także zastosowanie w syntezie pierwszych planarnych analogów rodnika Blattera.²²

Druga opracowana w Zespole metoda syntezy płaskich rodników Blattera opiera się na generowaniu rodnika na drodze cyklizacji typu aza-Pschorra (metoda VII) odpowiednio sfunkcjonalizowanej pochodnej aminobenzotriazyny, w obecności azotynu *tert*-butylowego (*t*-BuONO).⁴⁹ Główną zaletą tej metody jest możliwość dalszej funkcjonalizacji płaskiej (dwuwymiarowej 2D) struktury rodnika, użytecznej do projektowania związków ciekłokrystalicznych.



Rycina 4.12. Transformacje grup funkcyjnych ($X \rightarrow X'$ and $Y \rightarrow Y'$) w pochodnych rodnika 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowego.

Wyjątkowa stabilność rodników 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowych umożliwia szereg klasycznych przekształceń grup funkcyjnych realizowanych w obecności niesparowanego spinu (Ryc. 4.12).⁵⁰ Szczególnie ważne są katalizowane palladem reakcje sprzęgania węgiel–węgiel takie jak Suzuki–Miyaura, Negishi i Sonogashira, które w przypadku innych rodników np. pochodnych werdazyliowych zwykle prowadzą do skomplikowanych mieszanin produktów rozkładu. Do równie istotnych reakcji często wykorzystywanych w kontekście syntezy ciekłych kryształów, należy debenzylowanie grupy $-\text{OCH}_2\text{Ph}$ w obecności katalizatora palladowego oraz następcze *O*-acylowanie lub -alkilowanie powstałych fenoli. Przekształcenia innych grup funkcyjnych, takie jak redukcja grupy nitrowej do pochodnych aniliny, hydroliza estrów, czy sprzęganie Hecka są również prowadzone bez widocznego rozkładu rodnika (Ryc. 4.12). W moich badaniach, jako najdogodniejszą metodę syntezy

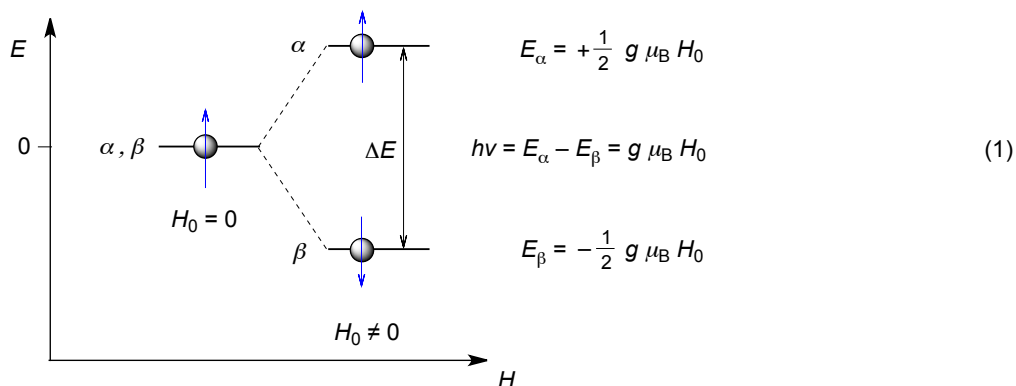
rodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych w kontekście ciekłych kryształów, wykorzystałem reakcję azafilowej addycji arylolitu do odpowiednio sfunkcjonalizowanych pochodnych benzo[e][1,2,4]triazyny (metoda VI, Ryc. 4.11). Otrzymane w ten sposób rodniki z zamaskowanymi grupami funkcyjnymi przekształcano w docelowe materiały ciekłokrystaliczne.

4.3. Metody badań właściwości magnetycznych rodników

Związki paramagnetyczne, w tym stabilne rodniki organiczne stały się w ostatnich latach atrakcyjnym materiałem do badań magnetycznych. Wykorzystuje się je nie tylko w dziedzinach nauki o zaawansowanych materiałach funkcjonalnych takich jak spintronika,⁵¹ chemia polimerów⁵² czy elektronika molekularna, ale także w kontekście zastosowań biomedycznych, np. jako czynniki kontrastu w rezonansie magnetycznym,⁵³ lub jako magnetycznie sterowane nośniki leków transportowanych do wybranych partii ciała. Pozostając jednak w tematyce nowoczesnych materiałów, stabilne rodniki organiczne zyskały popularność przede wszystkim jako znaczniki spinowe do badań struktur faz ciekłokrystalicznych (rodniki zlokalizowane). W kolejnym etapie rozwoju inny kierunek zastosowań wyznaczyły rodniki zdelokalizowane. Do głównych technik pomiarów magnetyzmu należą metody spektroskopowe (EPR i NMR) oraz detektory momentów magnetycznych np. SQUID. Przy pomocy tych pierwszych można precyzyjnie analizować podatność paramagnetyczną, podczas gdy magnetometria SQUID służy do pomiaru całkowitej podatności magnetycznej.

4.3.1. EPR: Spektroskopia Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego^{54,55}

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) należy do podstawowych technik badawczych umożliwiających identyfikację rodników organicznych. Polega ona na absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, zwykle mieszczącego się w zakresie częstotliwości mikrofalowej, przez indywidua paramagnetyczne umieszczone w polu magnetycznym. Absorpcja powstaje poprzez rezonans, tzn. zachodzi tylko dla określonej korelacji częstotliwości z polem magnetycznym i zależy od charakterystyki próbki. Pomiary wykonywane są zwykle metodą przemiatania polem magnetycznym z zachowaniem stałej częstotliwości mikrofal. Jako wynik pomiaru spektrometr EPR zapisuje pierwszą pochodną spektrum absorpcji, którą opisuje kilka parametrów. Ich interpretacja dostarcza cennych informacji zarówno o lokalnych jak i globalnych właściwościach magnetycznych materiału.



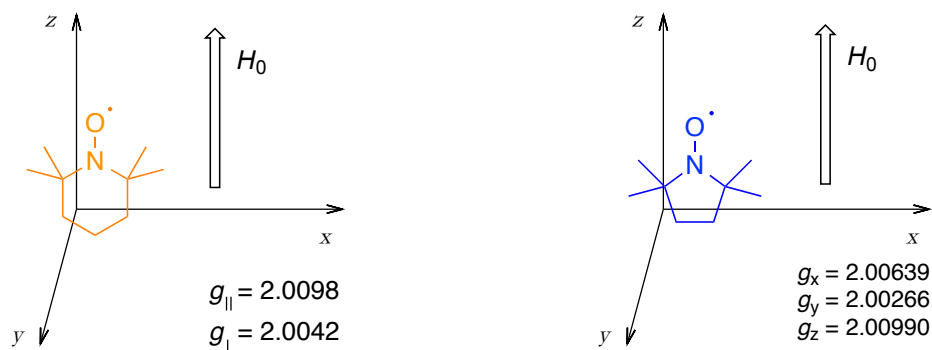
Rycina 4.13. Spin elektronu w polu magnetycznym. W nieobecności pola magnetycznego ($H_0 = 0$) oba stany α i β posiadają jednakowe energie. W wyniku przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego ($H_0 \neq 0$) spin w stanie α przyjmuje wyższą, a spin w stanie β niższą wartość energetyczną. Różnica energii pomiędzy tymi stanami jest proporcjonalna do natężenia pola magnetycznego. h – jest stałą Plancka, ν – częstotliwością fali promieniowania, μ_B – magneton Bohra, g – czynnik g .

Zanim przejdę do omówienia tych czynników, krótko przedstawię istotę zachowania elektronu w polu magnetycznym. Wolny elektron posiada spinowy moment pędu oraz spinową liczbę kwantową $\frac{1}{2}$. Wielkość ta może posiadać dwie wartości magnetycznej spinowej liczby kwantowej, $m_s = +\frac{1}{2}$ lub $m_s = -\frac{1}{2}$. W obecności przyłożonego pola magnetycznego ($H_0 \neq 0$) spiny elektronowe mogą układać się albo równolegle (stan α), albo antyrównolegle (stan β) do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, wówczas dochodzi do rozszczepienia poziomów energetycznych – jest to efekt Zeemana. Spin o niższym poziomie energetycznym (β) aby przejść na wyższy poziom stanu α może pochłaniać jedynie określoną wartość energii promieniowania elektromagnetycznego $h\nu$, równą różnicy energii pomiędzy poziomami α i β (Ryc. 4.13, Wzór 1). Typową częstotliwością promieniowania, ν , w wielu aparatach EPR jest $\nu = 9.5$ GHz, która mieści się w paśmie X (8–12 GHz) promieniowania mikrofalowego. Tak więc różnica energii pomiędzy poziomami energetycznymi α i β spinu wynosi ok. $\Delta E = h\nu = 6.295 \times 10^{-24}$ J = 1.503×10^{-24} cal lub 0.905 cal mol $^{-1}$.

Czynnik g (g – factor)

Pierwszym z parametrów widma EPR jest współczynnik g , analogiczny do przesunięcia chemicznego w spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), który jest proporcjonalny do różnicy energii pomiędzy dwoma poziomami energetycznymi spinu elektronu. Współczynnik g (nazywany też czynnikiem giromagnetycznym, magnetogirycznym lub czynnikiem Landé) dla wolnego elektronu wynosi $g_e = 2.00232$, jednakże w związkach paramagnetycznych przyjmuje różne wartości

zależne od rodzaju atomów. W odniesieniu do rodników organicznych, zawierających lekkie pierwiastki (1 i 2 okres) różnica ta jest niewielka ze względu na stosunkowo słabe sprzężenie spin-orbita, i dochodzi do ok. $\Delta g_e + 0.008$. Na przykład dla rodnika TEMPO $g_{\text{iso}} \sim 2.0061$,⁵⁶ dla rodnika PROKSYLU $g_{\text{iso}} \sim 2.0063$,⁵⁷ dla 6-oksowerdazyli i 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu to ok. 2.004.⁵⁸ Czynniki g jest wielkością anizotropową (tensorem g 3x3) ze względu na oddziaływania pola krystalicznego ze spinem, i dla konkretnego kryształu można wyróżnić trzy wartości (g_x , g_y oraz g_z) lub dwie ($g_{\parallel}$ oraz $g_{\perp}$) zależne od kierunku przyłożonego pola magnetycznego (H_0) oraz od zorientowania kryształu rodnika. Przykładowe anizotropowe wartości g dla rodników TEMPO i PROXYLU przedstawiono na Ryc. 4.14. Jednakże, w roztworach rozcieńczonych (izotropowych) anizotropia czynnika g uśrednia się przez chaotyczne, szybko zmieniające się położenia molekuł w wyniku czego obserwuje się tylko jedno izotropowe g_{iso} .

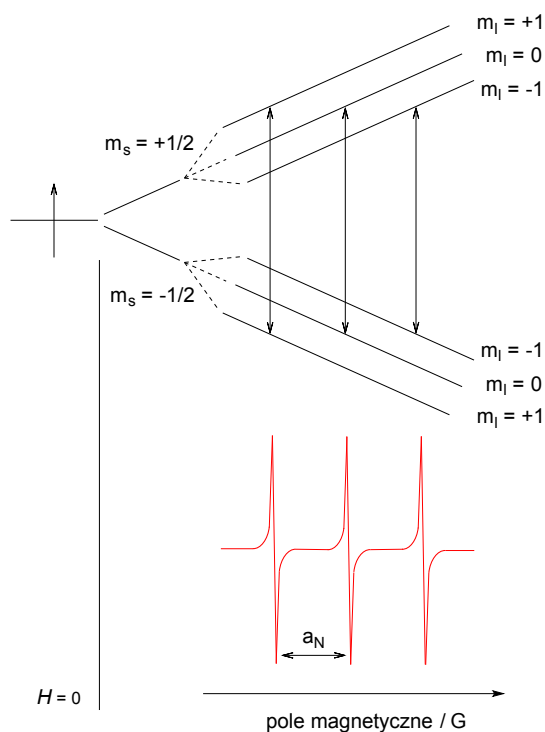


Rycina 4.14. Anizotropia czynnika g dla wybranych rodników nitroksylowych: TEMPO oraz PROKSYLU.

Podczas analizy pomiarów temperaturowych EPR dla paramagnetycznych ciekłych kryształów w formie czystej (bez rozpuszczalnika), często obserwuje się nagłe zmiany wartości czynnika g w konkretnych temperaturach pokrywających się z temperaturami przejść fazowych np. z fazy krystalicznej do fazy ciekłokrystalicznej, z fazy ciekłokrystalicznej do fazy izotropowej lub pomiędzy dwoma fazami ciekłokrystalicznymi (np. SmC–SmA lub Col_r–Col_h). Tak więc, mając na uwadze fakt, iż czynnik g jest wielkością anizotropową oraz zależy od zorientowania molekuł w polu magnetycznym, zmiany w wartościach g wynikają z reorientacji (zmiany położenia) molekuł podczas przejść fazowych.⁵⁹

Oddziaływania nadsubtelne – a_N

Innym ważnym parametrem w opisie widma EPR jest sprzężenie nadsubtelne (a_N) często porównywane do stałych sprzężeń J w spektroskopii NMR. Niesparowany elektron w cząsteczce oddziałuje nie tylko z zewnętrznym polem magnetycznym lecz także z polem magnetycznym generowanym przez spiny niektórych jąder posiadających moment magnetyczny np. atomu azotu (^{14}N). Wynikiem takiego oddziaływania jest rozszczepienie linii rezonansowej EPR na kilka składowych. Jądro atomu azotu posiada spinowy moment pędu i spinową liczbę kwantową $I = 1$. W momencie gdy spin jądrowy oddziałuje ze spinem elektronu dochodzi do rozszczepienia poziomów energetycznych (efekt Zeemana) na kilka podpoziomów według wzoru: $2nI+1$, gdzie n oznacza liczbę równocennych jąder atomów azotu oddziałujących ze spinem elektronu. Jednak nie każdy przeskok energetyczny w takim układzie jest dozwolony. Przejścia dozwolone muszą spełniać regułę wyboru, która w przypadku sprzężenia nadsubtelnego ma postać $\Delta m_s = \pm 1$ i $\Delta m_I = 0$. Na przykład, dla rodnika nitroksylowego, jądro atomu azotu rozszczepia poziomy energetyczne Zeemana na trzy podpoziomy ($I = 1$; $2nI+1 = 3$) o stałej sprzężenia a_N (Ryc. 4.15).



Rycina 4.15. Schemat rozszczepienia nadsubtelnego ze stałą sprzężenia a_N .

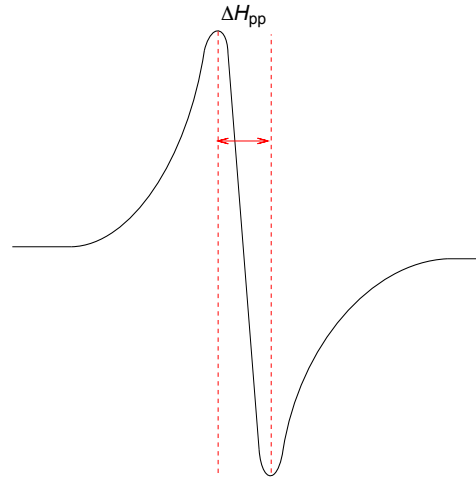
Jeżeli w układzie znajduje się więcej niż jedno jądro paramagnetyczne, kształt linii staje się bardziej złożony. W zdelokalizowanym rodniku 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowym większość gęstości spinowej rozłożona jest w przybliżeniu równocennie między trzema atomami azotu, które rozszczepiają poziomy energetyczne spinu na siedem głównych linii rezonansowych ($n = 3$; $2n+1 = 7$).³² Spektrum to może być wzbogacone o dodatkowe mniejsze (słabsze) sprzężenia pochodzące od jąder atomów wodoru o spinie $\frac{1}{2}$. Zatem, w przypadku rodników werdazyłowych zawierających 4 atomy azotu w pierścieniu heterocykla należy oczekiwać dziewięciu linii rezonansowych.^{58,60}

Szerokość połówkowa sygnału – ΔH_{pp}

Istotnym parametrem opisującym widmo EPR jest szerokość połówkowa sygnału mierzona pomiędzy maksimum a minimum pierwszej pochodnej (Ryc. 4.16). Kształt linii (szerokość sygnału) zależy w głównej mierze od czasów relaksacji spinu, które odzwierciedlają interakcje między spinami oraz między spinem a otoczeniem. Innymi słowy, wszystkie te oddziaływania polegają na przekazywaniu energii czyli jej rozpraszaniu. Jeżeli więc rozpraszanie energii jest bardziej efektywne i przebiega we wszystkich kierunkach, szerokość połówkowa sygnału zwiększa się. Dlatego najczęściej obserwuje się znaczne poszerzenie sygnału podczas przejścia fazowego z kryształu (lub ciekłego kryształu) do cieczy izotropowej. Poszerzenie sygnału jest również często obserwowane dla próbek ciał stałych, zamrożonych cieczy oraz faz LC, ponieważ cząsteczki mają różne orientacje, a sygnał jest superpozycją sygnałów każdej orientacji.

W analizie pomiarów temperaturowych EPR często wyróżnia się dwa rodzaje oddziaływań wpływających na szerokość połówkową sygnału, są to *spinowe dipolarne oddziaływania wymiany* (spin–spin dipolar interactions) oraz *oddziaływania wymiany spinowej* (spin exchange interactions). Dipolarne oddziaływania spinowe są po prostu oddziaływaniami dipoli magnetycznych rodników i zależą od odległości oraz orientacji molekuł. Uśredniają się w fazie izotropowej. Tymczasem, oddziaływania wymiany spinowej obejmują wszystkie rodzaje oddziaływań, w tym dipolarne, z tą różnicą, że siła oddziaływań powoduje zawężanie szerokości połówkowej sygnału (dłuższy czas relaksacji).⁵⁹

Podsumowując, wyróżnić można dwie główne zależności wpływające na szerokość linii: (a) im efektywniejsze oddziaływania dipolarne tym większa wartość ΔH_{pp} , oraz (b) im silniejsze oddziaływania wymiany tym mniejsza wartość ΔH_{pp} .



Rycina 4.16. Ilustracja szerokości poławkowej sygnału (ΔH_{pp}).

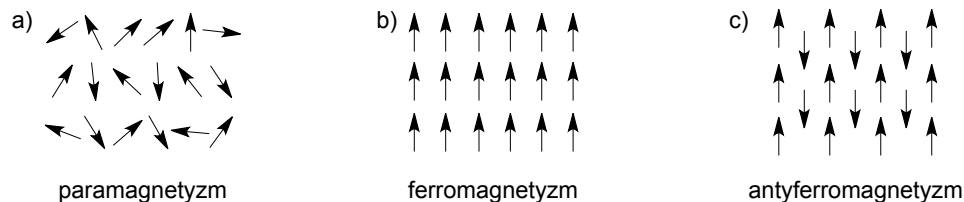
Podatność magnetyczna: χ ⁶¹

Podstawową wielkością charakteryzującą własności magnetyczne substancji jest podatność magnetyczna (χ) czyli zdolności do namagnesowania się (M) w zewnętrznym polu magnetycznym (H) i jest określana wzorem:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

gdzie: M – to namagnesowanie zdefiniowane jako moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości lub masy; H – makroskopowe natężenie pola magnetycznego;

Ze względu na rodzaj oddziaływań pomiędzy spinami wyróżniamy układy o nieoddziałujących ze sobą (izolowanych) momentach magnetycznych, typowych w paramagnetyzmie i diamagnetyzmie, oraz układy uporządkowane magnetycznie, w obszarze których wyróżniamy oddziaływania ferromagnetyczne i antyferromagnetyczne (Ryc. 4.17).



Rycina 4.17. Uporządkowanie spinów w trzech typach materiałów: paramagnetyku, ferromagnetyku oraz antyferromagnetyku.

Związki paramagnetyczne, w szczególności stabilne rodniki organiczne, stanowią unikalną klasę związków pozwalających osiągać zamierzone oddziaływania magnetyczne w materiałach. Jednym ze skutecznych sposobów kontrolowania globalnych właściwości magnetycznych jest modyfikacja struktury kryształu poprzez strukturę molekularną. Najlepsze efekty uzyskuje się dla molekuł o anizotropowych kształtach, poprzez wymuszone samoorganizowanie się takich mezogenów w fazach ciekłokrystalicznych. Stopień uporządkowania cząsteczek w tych fazach istotnie wpływa na typ oraz siłę oddziaływań magnetycznych pomiędzy spinami molekuł. Stąd, w słabo uporządkowanych fazach LC, np. nematycznych, często obserwuje się słabą lub brak komunikacji spinowej – skutkujące właściwościami paramagnetycznymi. Materiały te, w nieobecności pola magnetycznego wykazują zerowe namagnesowanie, czyli nie posiadają wypadkowego niezerowego momentu magnetycznego. Wykazują natomiast dodatnią podatność magnetyczną, to znaczy, że w wyniku przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego następuje porządkowanie się momentów magnetycznych tego materiału i zostaje wciągany do pola magnetycznego. Z kolei, substancje diamagnetyczne charakteryzują się małą, ale ujemną wartością podatności magnetycznej, to znaczy, że kiedy umieścimy diamagnetyk w zewnętrznym polu magnetycznym, wówczas ładunki elektryczne dążą do częściowego ekranowania wnętrza ciała przed przyłożonym polem magnetycznym. Podczas tego procesu następuje indukowanie prądu ekranującego, który z kolei indukuje moment magnetyczny o zwrocie przeciwnym do zewnętrznego pola magnetycznego. W efekcie, próbka diamagnetyczna z wytworzonym momentem diamagnetycznym jest wypychana z pola magnetycznego. Przykładem idealnego diamagnetyka są nadprzewodniki.

Każda substancja posiada właściwości diamagnetyczne, dlatego całkowita podatność magnetyczna, χ_{tot} , jest sumą zależnej od temperatury podatności paramagnetycznej, χ_p , i temperaturowo niezależnej podatności diamagnetycznej, χ_{dia} , (Wzór 3).

$$\chi_{\text{Tot}} = \chi_p + \chi_{\text{dia}} \quad (3)$$

Podatność paramagnetyka, będącego zbiorem wielu, nieoddziałujących ze sobą momentów magnetycznych maleje wraz ze wzrostem temperatury zgodnie z prawem Curie (wzór 4).

$$\chi = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3k_B T} [S(S+1)] = \frac{C}{T} \quad (4)$$

gdzie: N_A – liczba Avogadro, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ [mol⁻¹]; g – czynnik magnetogiryczny dla elektronu, $g = 2.00232$; μ_B – magneton Bohra, $\mu_B = 9.274 \times 10^{-21}$ [erg G⁻¹]; k_B – stała Boltzmanna, $k_B = 1.381 \times 10^{-16}$ [erg K⁻¹]; T – temperatura [K]; S – całkowita liczba spinowa, dla rodnika: $S = \frac{1}{2}$; C – stała Curie, $C = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3k_B} [S(S+1)] = 0.375$ [K cm³ mol⁻¹]. Jednostki odnoszą się do układu CGS: [erg = 10⁻⁷ J].

W fazach LC o wyższym stopniu zorganizowania molekuł, np. w fazach kolumnowych oraz niektórych lamelarnych, zazwyczaj obserwuje się efektywniejsze porządkowanie spinów, spowodowane gęstszym upakowaniem molekuł. Wynikiem takiej komunikacji spinowej są oddziaływania wymiany J , prowadzące do dwóch głównych typów zachowań magnetycznych, tj. ferromagnetyzmu i antyferromagnetyzmu. To pierwsze wyróżnia spontaniczne namagnesowanie materiału nawet w nieobecności pola magnetycznego, a silne oddziaływania wymiany ($J > 0$) między molekułami dążą do równoległego uporządkowania się spinów (momentów magnetycznych) (Ryc. 4.17b). Porządkującemu oddziaływaniu pola wymiany przeciwstawiają się drgania termiczne, które powyżej pewnej temperatury, zwanej temperaturą Curie (θ), zaburzają uporządkowanie spinów, wskutek czego materiał zaczyna wykazywać właściwości paramagnetyczne. Podatność magnetyczną ferromagnetyków powyżej temperatury Curie opisuje prawo Curie-Weissa (Wzór 5):

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (5)$$

gdzie: $\theta > 0$ (ferromagnetyzm) lub $\theta < 0$ (antyferromagnetyzm)

Nieco inny charakter wykazują antyferromagnetyki, w których oddziaływania wymiany preferują dalekozasięgowe antyrównoległe porządkowanie momentów magnetycznych ($J < 0$) (Ryc. 4.17c). Podobnie do ferromagnetyków, w antyferromagnetykach występują momenty magnetyczne jednego rodzaju, jednakże ze względu na antyrównoległe ułożenie spinów, wypadkowy moment magnetyczny (namagnesowanie) jest równy zero. Również i w tym przypadku przekroczenie pewnej temperatury krytycznej (Néela, T_N) powoduje zaburzenie całego porządku prowadzące do stanu

paramagnetycznego, opisywanego przez odpowiednik prawa Curie-Weissa (Wzór 6). Do takiej zmiany właściwości magnetycznych dochodzi zazwyczaj podczas topnienia związku.

$$\chi = \frac{C}{T+T_N} \quad (6)$$

W tym miejscu warto zauważyć, że w ferromagnetykach jednorodne zewnętrzne pole magnetyczne sprzyja tworzeniu się faz ferromagnetycznych (domen) i namagnesowanie to rośnie wraz z obniżaniem temperatury, aż do osiągnięcia pojedynczej domeny ferromagnetycznej. Inaczej zachowują się fazy antyferromagnetyczne, w których pole magnetyczne wymusza niekorzystne, równoległe uporządkowanie spinów, dlatego wraz z obniżaniem temperatury siła oddziaływań antyferromagnetycznych słabnie.

Wspomniane, główne, a zarazem najczęściej spotykane typy oddziaływań spinowych (paramagnetyczne, ferromagnetyczne oraz antyferromagnetyczne) należy wzbogacić o inne rzadziej spotykane pochodne tych oddziaływań, np. ferrimagnetyczne, superparamagnetyczne czy szkła spinowe.⁶¹

W materiałach ferrimagnetycznych, podobne jak w antyferromagnetykach występują co najmniej dwie podsieci magnetyczne (sprzężone ferro- lub antyferromagnetycznie), z tą różnicą, że sieci te są nierównocenne w stosunku do siebie, w wyniku czego materiał wykazuje spontaniczne namagnesowanie.

W materiałach superparamagnetycznych można zasadniczo wyróżnić dwa typy temperaturowo zależnych oddziaływań magnetycznych: ferromagnetyczne, indukowane w niższych temperaturach, poniżej tzw. temperatury blokowania T_B (materiał w tym zakresie temperatur zachowuje się jak klasyczny ferromagnetyk) oraz dwa rodzaje zachowania paramagnetycznego opisywane kolejno przez prawo Curie, w zakresie temperaturowym od T_B do T_C , oraz przez prawo Curie-Weissa, powyżej θ . Określenie superparamagnetyk związane jest z faktem, że materiał w pewnym zakresie temperatur ($T_B < \text{paramagnetyk} < \theta$) zachowuje się jak typowy paramagnetyk, tyle że zbudowany nie z momentów atomowych, a z „gigantycznych” momentów dipolowych, równych wypadkowemu momentowi magnetycznemu pojedynczej cząstki. Superparamagnetyzm jest ostatnio intensywnie badany zjawiskiem, ponieważ wykazuje go wiele nanomateriałów rozpatrywanych pod kątem zastosowań w spintronice np. w układach magnetycznych kropek kwantowych, oraz w medycynie (superparamagnetyczne koloidy).⁶¹

Z kolei szkła spinowe to materiały wykazujące lokalne uporządkowanie, ale nie posiadające wypadkowego momentu magnetycznego.⁶² Innymi słowy jest to zbiór spinów, między którymi istnieje

konkurencja różnych oddziaływań, w wyniku czego nie powstaje żadna faworyzowana konfiguracja spinów. Zjawisko to, powszechnie nazywa się frustracją.

Podatność paramagnetyczna: χ_{para}

Magnetyczne właściwości rodników LC wynikają z udziału diamagnetycznego pochodzącego od wszystkich atomów i elektronów, obecności niesparowanego spinu oraz anizotropowej natury faz ciekłokrystalicznych. Ta ostatnia powoduje anizotropię magnetyczną, którą można wyrazić jako różnicę podatności magnetycznej (χ) zmierzoną dla dwóch orientacji zorganizowanego materiału: równoległej i prostopadłej do głównej osi molekularnej (Wzór 7). Całkowita podatność magnetyczna (χ_{tot}) jest sumą zależnej od temperatury podatności paramagnetycznej i temperaturowo niezależnej podatności diamagnetycznej (χ_{dia}) i jest wyrażona Wzorem 3.

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (7)$$

$$\chi_{\text{Tot}} = \chi_p + \chi_{\text{dia}} \quad (3)$$

Wkład paramagnetyczny (χ_{para}) jest powiązany z anizotropią czynnika g (wzór 8), który z kolei ma związek ze sprzężeniem spin – orbita. Jak wspomniano, sprzężenie spin – orbita w rodnikach organicznych zawierających lekkie pierwiastki takie jak C, N i O, jest niezwykle słabe i pomimo dużej izotropowej podatności paramagnetycznej, anizotropia χ_p jest praktycznie równa zeru. Dużo większa jest anizotropia diamagnetyczna, dlatego sposób orientowania się molekuł w polu magnetycznym jest diamagnetycznie dominowany.⁵⁹

Spektroskopia EPR jest szczególnie dogodną metodą badania właściwości magnetycznych rodnikowych LC, ponieważ mierzy tylko wpływ czynnika paramagnetycznego, pomijając składnik diamagnetyczny. Z tego względu, precyzyjniej odzwierciedla zależność podatności paramagnetycznej od temperatury, niż pomiary całkowitej magnetyzacji przy użyciu SQUIDA, a χ_{para} może być wyprowadzona z równania Blocha. Drugą zaletą wyróżniającą technikę EPR jest mały błąd eksperymentalny, nawet w wysokich temperaturach (nawet do 440 K), oraz wysoka czułość pomiaru. Zazwyczaj przygotowuje się roztwory o stężeniu od 10^{-6} do 10^{-3} M, a do pomiarów temperaturowych ciekłych kryształów wystarcza 0.2 mg rodnika. Jeszcze inną istotną korzyścią płynącą z tej techniki jest możliwość analizy takich interakcji jak wymiany czy oddziaływań dipolarnych spin – spin, których nie bada się tak dokładnie przy użyciu SQUIDA.

Intensywność sygnału EPR, której podwójna integracja pozwala wyznaczyć ilości spinów w badanej próbce jest proporcjonalna do podatności paramagnetycznej (χ_{para}) materiału i zależy od

temperatury. Podczas analizy wyników temperaturowych pomiarów EPR w ciele stałym dla paramagnetycznych ciekłych kryształów, często obserwuje się wyraźne zmiany w ilości spinów zachodzące podczas przejść fazowych materiału LC. Wielkość tych zmian zależy od siły indukowanych w fazie ciekłokrystalicznej międzymolekularnych oddziaływań spinowo-spinowych, w ten sposób, że oddziaływania antyferromagnetyczne obniżają intensywność sygnału w badanym materiale, natomiast oddziaływania ferromagnetyczne powodują jej wzrost. Z kolei rodzaj i siła oddziaływań spinowych zależą od nakładania się i stopnia organizacji molekuł w fazie ciekłokrystalicznej.

Dane z pomiaru EPR pozwalają obliczyć podatność paramagnetyczną w oparciu o równanie Blocha (Wzór 8):^{63,64}

$$\chi_{para} = \frac{2\mu_B g I'_m \Delta H_{pp}^2}{\sqrt{3} h \nu H_1} \quad (8)$$

gdzie: μ_B – magneton Bohra, g – wartość g , I'_m – maksymalna wysokość pików (I'_m i $-I'_m$), ΔH_{pp} – szerokość połówkowa sygnału, h – stała Plancka, ν – częstotliwość zaabsorbowanej fali elektromagnetycznej, H_1 – amplituda oscylującego pola magnetycznego.

W analizie EPR często wyraża się względną podatność paramagnetyczną χ_{rel} jako funkcję $\chi_{rel}(T)$.

$$\chi_{rel} = \frac{\chi_{para}}{\chi_{para(0)}} \quad (9)$$

gdzie: $\chi_{para(0)}$ – podatność paramagnetyczna odniesienia, np. w temperaturze pokojowej lub w fazie izotropowej.

W trakcie realizacji badań, spektroskopia EPR posłużyła mi jako podstawowe narzędzie analizy zależności struktura–właściwości magnetyczne mezogenych rodniczków i polirodniczków 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych oraz dirodniczków 6-oksowerdazyliowych.

4.3.2. NMR: Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Magnetycznego (metoda Evansa)⁶⁵

Inną, stosunkowo prostą choć obecnie rzadziej stosowaną techniką wyznaczania podatności magnetycznej jest spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Jest to łatwa i szybka metoda polegająca na analizie wpływu czynnika paramagnetycznego na przesunięcie chemiczne sygnałów substancji referencyjnej (wzorca), zwykle sygnału od rozpuszczalnika. Pomiar podatności magnetycznej metodą Evansa opiera się na założeniu, że niesparowany elektron obecny w związku

paramagnetycznym (np. rodnika) powoduje zmianę zachowania roztworu w zewnętrznym polu magnetycznym, a więc zmianę przesunięć chemicznych wszystkich sygnałów w roztworze, choć sam rodnik jest NMR-owo niewykrywalny w typowych stężeniach. Zatem, mierząc różnicę przesunięcia chemicznego dla sygnałów diagnostycznych pochodzących od rozpuszczalnika w obecności i nieobecności czynnika paramagnetycznego można obliczyć molową podatność magnetyczną χ_M (Wzór 10) oraz efektywny moment magnetyczny (μ_{eff}) związku paramagnetycznego (Wzór 11). Podatność paramagnetyczną (χ_p) oblicza się przekształcając wzór 7. Poprawkę diamagnetyczną pochodzącą od wszystkich atomów można wyznaczyć sumując wartości podatności magnetycznych dla konkretnych atomów ze stabelaryzowanych stałych Pascala.⁶⁶

$$\chi_M = \frac{3\Delta f}{4\pi Fc} \quad (10)$$

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A\mu_B^2} T\chi_p} = 2.84\sqrt{T\chi_p} \quad (11)$$

gdzie: χ_M – molowa podatność magnetyczna; Δf – różnica przesunięć chemicznych pomiędzy przesuniętym sygnałem i czystym rozpuszczalnikiem, podana w hercach Hz; F – częstotliwość spektrometru w Hz; c – stężenie substancji paramagnetycznej w rozpuszczalniku; μ_{eff} – efektywny moment magnetyczny; T – temperatura.

Typowa wartość efektywnego momentu magnetycznego dla układu zawierającego jeden niesparowany elektron to ok. 1.73, natomiast dla układu o dwóch niesparowanych elektronach to ok. 2.83.

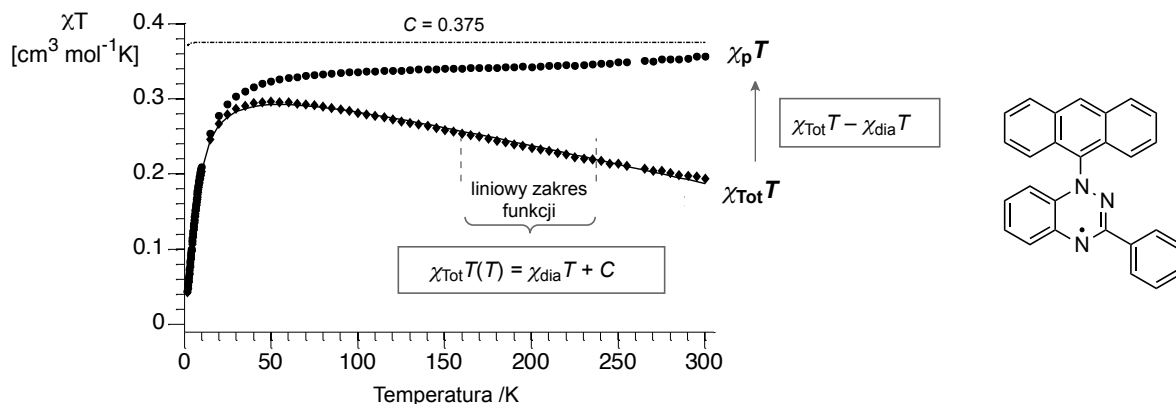
Przygotowanie próbki do pomiarów metodą Evansa jest stosunkowo proste i polega na zanurzeniu kapilary z czystym rozpuszczalnikiem deuterowanym do roztworu rodnika w tym samym rozpuszczalniku. Często do roztworu i odnośnika dodaje się znacznik (np. TMS) i mierzy się różnicę przesunięć chemicznych. Zaletą obu metod spektroskopowych jest mała ilość substancji wymaganej do pomiaru w porównaniu z magnetometrią SQUID.

Szczegółowy opis eksperymentu mającego na celu wyznaczenie podatności magnetycznej oraz efektywnego momentu magnetycznego dla rodnika Blattera metodą Evansa zamieściłem w podrozdziale 6.4. *Część eksperymentalna*.

4.3.3. SQUID: Nadprzewodząca Interferometria Kwantowa

Najczulszym detektorem objętościowego namagnesowania materiału jest magnetometr SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) bazujący na pomiarze zmian strumienia magnetycznego przy pomocy nadprzewodzącego interferometru kwantowego. SQUID działa jako

konwerter strumień–napięcie umożliwiając badania słabych magnetyków. Wykrywalność pól magnetycznych magnetometru SQUID jest na poziomie 1 femtotesli (10^{-15} T) czyli stukrotnie mniejszych od tych wysyłanych przez mózg człowieka.⁶⁷ Do badań materiałów ciekłokrystalicznych używa się zazwyczaj kilkanaście miligramów związku, a wynikiem pomiaru jest całkowita podatność magnetyczna χ_{Tot} (paramagnetyczna + diamagnetyczna, wzór 6). Często omawiając wyniki pomiarów magnetycznych podaje się wykres zależności iloczynu podatności paramagnetycznej i temperatury od temperatury $\chi_p T(T)$ lub odwrotności podatności paramagnetycznej od temperatury. Z wykresów takich zależności zazwyczaj łatwo odczytać można charakter magnetyczny badanego materiału (para-, ferro- lub antyferromagnetyczny). Podatność paramagnetyczną (χ_p) otrzymuje się odejmując podatność diamagnetyczną (χ_{dia}) od całkowitej podatności magnetycznej (χ_{Tot} , Wzór 7). Z kolei wkład diamagnetyczny, pochodzący od wszystkich atomów znajdujących się w komorze pomiarowej (od związku i od uchwytu próbki) jest wartością addytywną niezależną od temperatury i powoduje odchylenie krzywej $\chi_{\text{Tot}} T(T)$ od stałej Curie. Odchylenie to ma charakter liniowy w wyższych temperaturach i może być przedstawione w postaci funkcji: $\chi_{\text{Tot}} T(T) = \chi_{\text{dia}} T + C$. Zatem poprawka diamagnetyczna prowadząca do otrzymania funkcji $\chi_p T(T)$ polega na odjęciu tego odchylenia od funkcji $\chi_{\text{Tot}} T(T)$ (jak wspomniano, poprawkę diamagnetyczną można także wyznaczyć korzystając ze stałych Pascala⁶⁵). Opisaną transformację schematycznie przedstawiono na Ryc. 4.18.³¹ Następnie do tak opracowanych danych dopasowuje się (dofitowuje) odpowiednie funkcje, z których można odczytać wartości całki wymiany J (siły oddziaływań).



Rycina 4.18. Schemat wyznaczania podatności paramagnetycznej z wyników pomiaru SQUID, na przykładzie wybranego rodnika 1-(9-antracenylo)-3-fenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowego przedstawionego z prawej strony.³¹

Typowymi funkcjami używanymi do fitowania wyników pomiaru magnetyzacji są: model Brillouina, model Bleaney-Bowersa, model Hatfielda (model łańcucha naprzemiennych antyferromagnetycznych oddziaływań spinowych $S=1/2$, oparty na Hamiltonianie), model Bonneggo-Fishera (model regularnego łańcucha antyferromagnetycznego spinów $S=1/2$, oparty na Hamiltonianie), model łańcucha naprzemiennych oddziaływań ferro- i antyferromagnetycznych, oparty na Hamiltonianie oraz korekta dla pola uwzględniająca oddziaływania międzycząsteczkowe.³¹

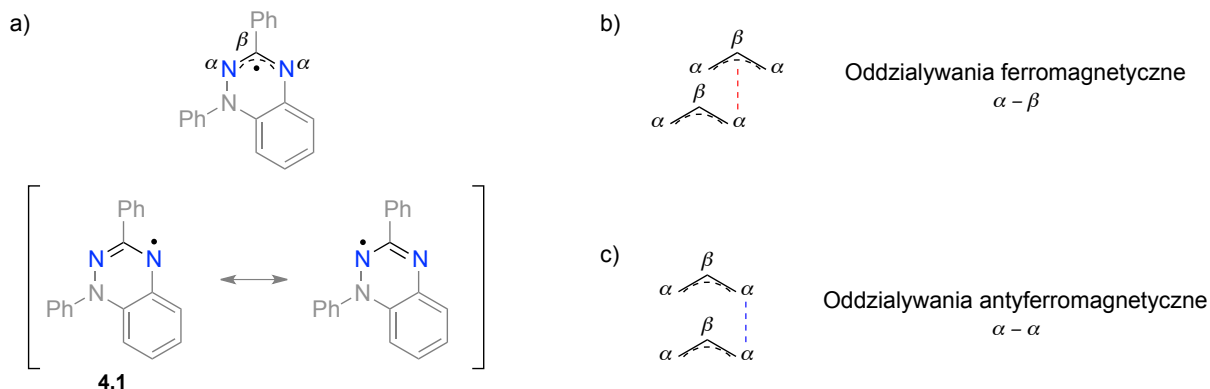
Ograniczeniem metody wyznaczania podatności paramagnetycznej techniką SQUID są duże błędy pomiaru w wyższych temperaturach (>400 K).

Podsumowując tę część, do najważniejszych technik umożliwiających badanie właściwości magnetycznych rodników należy zaliczyć spektroskopię EPR oraz magnetometrię SQUID. Opisywane w ten sposób własności magnetyczne materiałów LC zwykle polegają na zestawieniu i interpretacji temperaturowo zależnych parametrów pomiaru EPR takich jak: czynnika g , szerokości połówkowej sygnału – ΔH_{pp} , intensywności sygnału EPR, często podawanej jako podatności paramagnetycznej – χ_{rel} , oraz całkowitej podatności magnetycznej – χ_{tot} , mierzonej przy użyciu SQUIDA. Korelacja tych wyników pomiarów z budową molekularną i supramolekularną pozwala z większym zrozumieniem projektować molekuly o pożądanym oddziaływaniach spinowych.

4.4. Ciekłokrystaliczne rodniki heterocykliczne⁶⁸

Początkowe zainteresowanie rodnikowymi ciekłymi kryształami opierało się na badaniu struktury fazy LC oraz dynamiki molekularnej przy użyciu spektroskopii EPR. Jednakże pod koniec lat 80 ubiegłego wieku nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania ciekłymi kryształami, szczególnie w takich dziedzinach jak magnetyzm molekularny i organiczne materiały przewodzące. Ideą przewodnią było wykorzystanie właściwości orientujących ciekłych kryształów do uporządkowania molekuł rodnika i wymuszenie oddziaływań spinowych. Dla porównania, takie interakcje w ciałach stałych rodników organicznych są zwykle słabe i sporadycznie obserwowane w niskich temperaturach. Z kolei w zwykłych fazach izotropowych, energie oddziaływań dipolarnych oraz wymiany są niewystarczające do spontanicznego uporządkowania momentów magnetycznych, z powodu wysokiej energii termicznej (najczęściej $> 25^{\circ}\text{C}$) potrzebnej do izotropizacji materiału. Jednakże ciekłe kryształy mogą być stosowane jako płynne anizotropowe medium do narzucania pewnego porządku molekularnego i tym samym do indukcji ferro- lub antyferromagnetycznych oddziaływań spinowo–spinowych w fazach stałych. Obserwowane typy oddziaływań spinowych wynikają z różnych sposobów nakładania się orbitali p w sąsiednich molekułach, i można je wytłumaczyć w oparciu o model McConnella.^{69,70}

Dobrym przykładem są niektóre rodniki aromatyczne, posiadające duże różnice w rozkładzie gęstości spinowej na atomach, np. w pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu, atomy azotu są obdarzone dużą dodatnią gęstością spinową (α), natomiast atom węgla C(3) ujemną gęstością β (Ryc. 4.19a).



Rycina 4.19. (a) Wybrane struktury rezonansowe dla rodnika Blattera. α – atom o dodatniej gęstości spinowej, β – atom o ujemnej gęstości spinowej, oraz możliwe nakładania się orbitali α i β , prowadzące do międzymolekularnych oddziaływań spinowych: (b) ferromagnetycznych lub (c) antyferromagnetycznych.

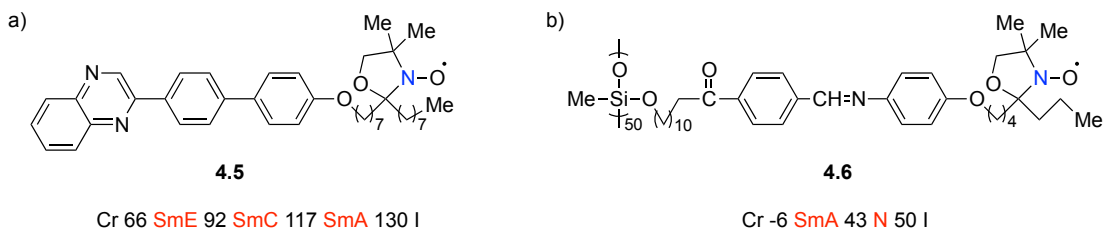
Molekuły takie mogą organizować się w strukturze kryształu równoległe do siebie (jedna na drugiej) na dwa sposoby: albo mogą być przesunięte w stosunku do siebie, w taki sposób, że atomy o dodatniej gęstości spinowej (α) jednej molekuly sprzęgają się z atomami o ujemnej gęstości spinowej (β) sąsiedniej molekuly, albo w obu molekułach dochodzi do nakładania się dodatnich gęstości spinowych (Ryc. 4.19c). Pierwszy typ nakładania orbitali ($\alpha - \beta$) może wywoływać ferromagnetyczne oddziaływania wymiany, natomiast drugi typ sprzężenia ($\alpha - \alpha$) prowadzi do indukcji oddziaływań antyferromagnetycznych.⁶⁹ Co więcej, siłę tych oddziaływań można modulować poprzez czynniki steryczne i elektronowe. Stąd uzasadnionym sposobem na uzyskiwanie silnych oddziaływań wymiany jest eliminacja zawady sterycznej, pozwalająca na bliski kontakt paramagnetycznych rdzeni, oraz rozbudowa zdelokalizowanego układu π -elektronowego dla większej powierzchni kontaktu pomiędzy układami π .

W tym kontekście zainicjowano program badawczy zorientowany na modyfikację struktur stabilnych rodników, w szczególności rodników heterocyklicznych wskazanych na Ryc. 4.7. W tym rozdziale, rodniki ciekłokrystaliczne zostały podzielone na trzy grupy: rodniki aminoksyłowe (Ryc. 4.7a–d), rodniki werdazyłowe (Ryc. 4.7e) oraz rodniki benzo[e][1,2,4]triazynyłowe (Ryc. 4.7f i g). Rozdział zawiera ogólne informacje o rodnikach LC, a opis ich właściwości ciekłokrystalicznych będzie rozwijał się wraz ze złożonością struktur, co z kolei pokryje się z chronologią rozwoju tego obszaru

nauki. Szczegółowy i szerszy opis heterocyklicznych rodników ciekłokrystalicznych znajduje się w pracy przeglądowej: "Liquid crystalline derivatives of heterocyclic radicals", P. Kaszyński, S. Kapuściński, S. Ciastek-Iskrzycka, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2019**, 128, 263–331, stanowiącej część niniejszej rozprawy doktorskiej.

4.4.1. Rodniki aminoksyłowe

Pierwsze doniesienia o ciekłych kryształach opartych na heterocyklicznych rodnikach datuje się na połowę lat 70 ubiegłego wieku z wykorzystaniem pochodnych rodnika oksazolidyn-*N*-oksyłowego (DOKSYLU) oraz TEMPO w cząsteczkach o architekturze prętopodobnej.⁷¹ Jednak trudności syntetyczne związane z odpowiednim zaprojektowaniem molekuł wykazujących fazy ciekłokrystaliczne ograniczyły się tylko do pochodnych zawierających heterocykl DOKSYLU ulokowany w elastycznym łańcuchu alkoksylowym. Związki te wykazywały fazy kalamityczne typowe dla związków o budowie liniowej. Pochodna **4.5** zawierająca pierścień chinoksaliny w sztywnym rdzeniu wykazywała bogaty polimorfizm smektyczny – fazy smektyczne E, C i A poniżej 130 °C (Ryc. 4.20a).⁷² Dwie dekady później zespół Finkelmana otrzymał polimerową mezogenną pochodną rodnika DOKSYLU **4.6**, wykazującą fazę smektyczną oraz nematyczną poniżej 50 °C (Ryc. 4.20b).⁷³

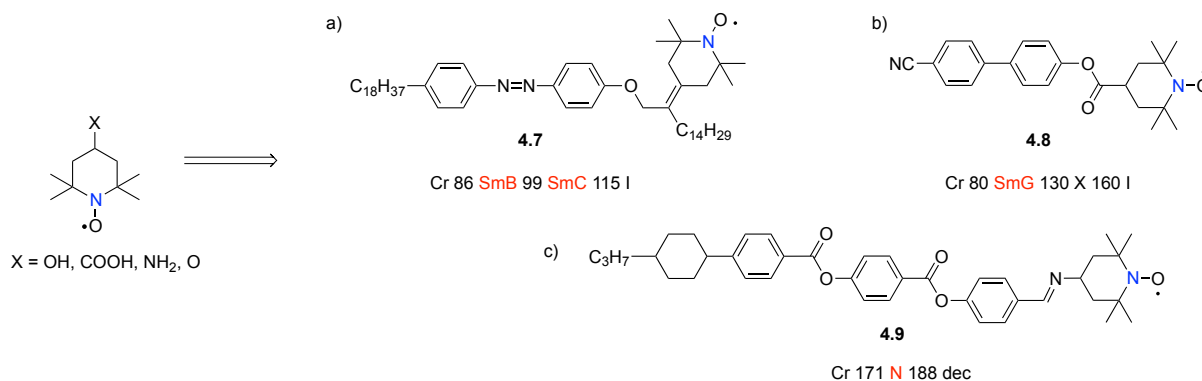


Rycina 4.20. Przykłady struktur ciekłych kryształów zawierających rodnik DOKSYLU. Odnośniki: (a) ⁷², (b) ⁷³.

Badania magnetyczne pochodnej polimerowej z użyciem wagi Faraday’a wykazały liniowy charakter paramagnetyczny zgodny z prawem Curie-Weissa.

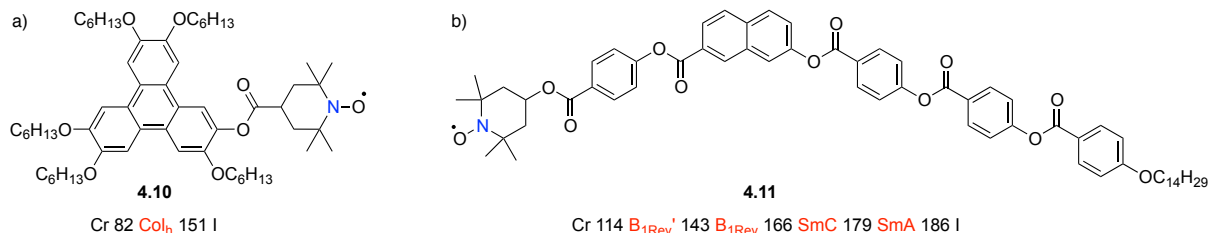
Jak wspomniano, niemal równolegle z rodnikiem DOKSYLU otrzymano pierwszą prętopodobną ciekłokrystaliczną pochodną rodnika 2,2,6,6-tetrametylo-1-piperydynoksyłowego (TEMPO),⁷¹ i chemię tej klasy związków rozwinęto na przestrzeni lat ostatnich lat, w kontekście podstawowych architektur molekularnych ciekłych kryształów – prętopodobnych (Ryc. 4.21), dyskopodobnych (Ryc. 4.22a) oraz zgięto-rdzeniowych (Ryc. 4.22b). Cechą wspólną struktury

wszystkich pochodnych LC jest rodnik TEMPO połączony w pozycji C(4) z resztą struktury. W większości struktur prętopodobnych rodnik TEMPO znajduje się na peryferiach sztywnego rdzenia (Ryc. 4.21). Wyjątkiem jest pochodna **4.7**, w której heterocykl jest częścią łańcucha alkilowego.⁷¹ Związek ten razem z inną, prostszą pochodną TEMPO, **4.8**,⁷⁴ jako jedne z nielicznych wykazują bardziej złożone fazy smektyczne, odpowiednio SmB i SmC dla pierwszej pochodnej oraz SmG dla drugiej. Pozostałe pochodne o liniowej strukturze (nieco ponad tuzin) wykazują fazy nematyczne często powyżej 160 °C, klarujące w okolicach 180 °C, tak jak związek **4.9**.⁷⁵ Niestety wysokie temperatury izotropizacji prowadzą do rozkładu większości z tych związków jeszcze poniżej punktu klarowania co uniemożliwia badania zależności struktura–stabilność fazy ciekłokrystalicznej i wyklucza możliwość rzetelnej analizy właściwości magnetycznych.



Rycina 4.21. Wybrane struktury prętopodobne pochodne rodnika TEMPO oraz tworzone przez nie fazy kalamityczne. Odnośniki: (a)⁷¹, (b)⁷⁴ oraz (c)⁷⁵.

Podczas gdy mezogeny prętopodobne wykazują tendencje do organizowania się wzdłuż swoich długich osi tworząc fazy kalamityczne, struktury dyskopodobne o bardziej rozbudowanym sztywnym rdzeniu i otaczającymi go łańcuchami alifatycznymi, takie jak na Ryc. 4.22a, dążą do formowania faz kolumnowych. Pod koniec minionej dekady w literaturze ukazało się zaledwie jedno doniesienie na temat dyskotycznych pochodnych TEMPO.⁷⁶ Opisany związek **4.10** wykazywał fazę kolumnową heksagonalną (Col_h) w szerokim zakresie temperatur poniżej 151 °C.

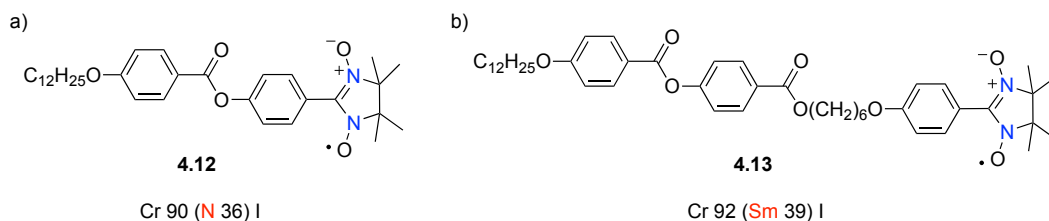


Rycina 4.22. Wybrane przykłady struktur opartych na rodniku TEMPO: (a) dyskotyk tworzący fazę kolumnową,⁷⁶ oraz (b) pochodna zgięto-rdzeniowa wykazująca fazy bananowe.⁷⁷

Kilka lat temu otrzymano pochodną rodnika TEMPO o architekturze zgięto-rdzeniowej **4.11**.⁷⁷ Związki tego typu są szczególnie interesujące ze względu na fakt iż mogą wykazywać fazy bananowe. Istotnie, niesymetryczna pochodna przedstawiona na Ryc. 4.22b, wykazywała bogaty polimorfizm ciekłokrystaliczny w szerokim zakresie temperaturowym ($\Delta T \sim 70$ K), przy czym zidentyfikowano dwie fazy bananowe B_{1Rev}' oraz B_{1Rev} o teksturach faz kolumnowych (dwuwymiarowa 2D periodyczna modulacja gęstości) oraz dwie fazy smektyczne SmC i SmA. Jak wspomniano, niektóre fazy bananowe tworzone przez molekuły zgięto-rdzeniowe wykazują charakter chiralny pomimo braku centrum stereogenicznego w strukturze cząsteczki. Również w tym przypadku, w fazach bananowych B_{1Rev} zaobserwowano spontaniczną polaryzację wzdłuż kolumn spowodowaną zahamowaną rotacją molekuł wokół ich długich osi.

Magnetyczne właściwości mezogennych pochodnych rodnika TEMPO były badane przy użyciu spektroskopii EPR oraz magnetometrii SQUID. I tak, mezogeny prętopodobne wskazane na Ryc. 4.21 wykazywały słabe oddziaływania ferromagnetyczne w niskich temperaturach w ciele stałym, podczas gdy dla pochodnej dyskotycznej zaobserwowano oddziaływania antyferromagnetyczne w fazie kolumnowej. Analiza zależności czynnika g od temperatury wykazała typowe dla rodników TEMPO wartości w granicach od 2.0056 do 2.0086. Bardziej szczegółowe badania EPR oraz SQUID przeprowadzono dla zgięto-rdzeniowych pochodnych TEMPO w całym zakresie temperatur. Wyniki EPR dla pochodnej **4.11**, przedstawionej na Ryc. 4.22b, ujawniły zmiany w wartościach czynnika g , szerokości połówkowej sygnału ΔH_{pp} , oraz podwójnej integracji sygnału (proporcjonalnej do podatności paramagnetycznej), które odpowiadają przejściom fazowym ciekłego kryształu. Szerokość połówkowa sygnału malała podczas topnienia związku do fazy kolumnowej po czym wzrosła w fazie izotropowej, co oznacza, że siła oddziaływań spinowych pomiędzy centrami paramagnetycznymi jest największa w fazie kolumnowej, natomiast oddziaływania dipolarne pomiędzy spinami w ciele stałym i cieczy są bardzo słabe, i w zasadzie nie wykazano dalekozasięgowej komunikacji spinowej.⁷⁷

Na przełomie XX i XXI wieku podjęto próby funkcjonalizowania innej grupy rodników nitroksylowych. W odróżnieniu od poprzednio omówionych aminoksyli, rodniki nitroksylo-nitronylowe (NIT) należą do rodników zdelokalizowanych, ale pomimo faktu iż rodnik ten jest częściowo stabilizowany poprzez rezonans, w celu zapewnienia zwiększonej trwałości termicznej rodnika wymagana jest dodatkowa osłona steryczna w postaci grup metylowych. Budowa wspomnianego rodnika umożliwia funkcjonalizację heterocykla w pozycji C(2) poprzez włączenie odpowiednio wydłużonego fragmentu indukującego mezogenność. W takim podejściu otrzymano pochodne, w których rodnik heterocykliczny znajduje się, albo na końcu sztywnego rdzenia (pochodna **4.12**, Ryc. 4.23a), albo stanowi część sztywnego fragmentu oddzielonego od reszty rdzenia giętym łańcuchem alifatycznym, tak jak w pochodnej **4.13** (Ryc. 4.23b).⁷⁸ Warto wspomnieć, że spośród kilku zaprojektowanych molekuł, otrzymano tylko dwa prętopodobne mezogeny wykazujące monotropowe fazy ciekłokrystaliczne poniżej 40 °C. Powodem tak słabej stabilności fazy ciekłokrystalicznej jest prawdopodobnie obecność czterech grup metylowych obniżających anizometrię molekuly. Badania magnetyczne SQUID przeprowadzone dla niektórych prętopodobnych, niemezogennych pochodnych wykazały tylko słabe oddziaływania ferro- lub antyferromagnetyczne w tych materiałach.

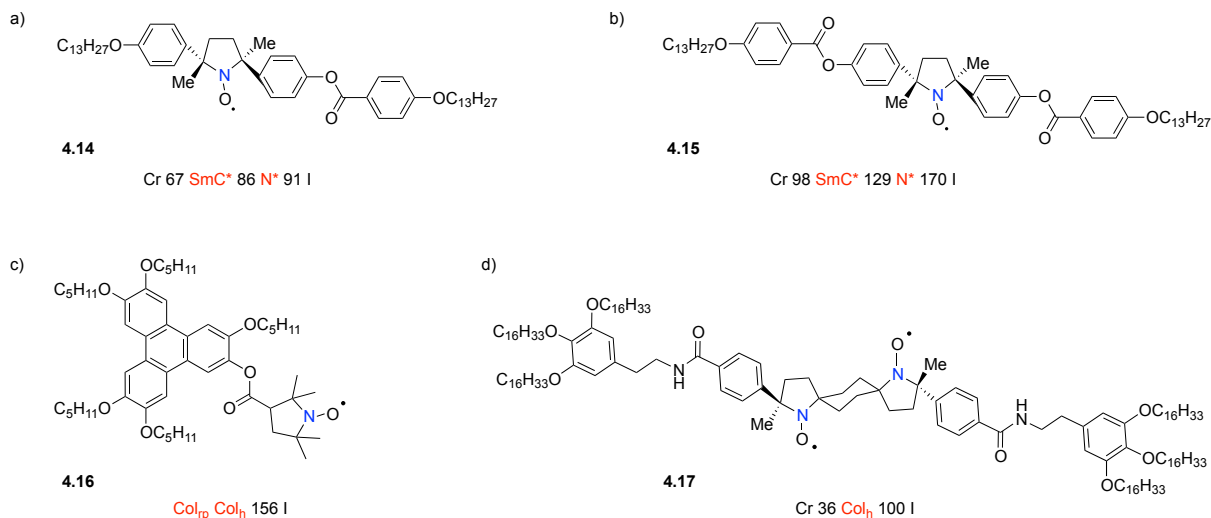


Rycina 4.23. Struktury oraz właściwości termiczne mezogennych pochodnych rodnika nitronylo-nitroksylowego (NIT).⁷⁸

Pomimo, iż wspomniane do tej pory ciekłokrystaliczne rodniki aminoksyłowe posiadały centrum paramagnetyczne, ich struktury ograniczały się wyłącznie do pochodnych, w których rodnik znajdował się albo na krawędzi sztywnego rdzenia albo w obszarze elastycznego łańcucha. Takie umiejscowienie centrum rodnikowego skutkuje możliwością swobodnej rotacji fragmentu zawierającego spin, w wyniku czego tłumi wysoki potencjał rodnika tj. elektryczny moment dipolowy, anizotropię paramagnetyczną i dielektryczną oraz skutkuje brakiem albo słabymi oddziaływaniami spinowymi. Dlatego dalszy rozwój badań w tym obszarze wymagał innego podejścia w projektowaniu nowych paramagnetycznych ciekłych kryształów. Nowe podejście zaproponował Tamura w pierwszej połowie zeszłej dekady, wykorzystując rodnik pirolidynyloksylowy (PROXYL).⁷⁹ Zamienił on dwie grupy metylowe w pozycjach C(2) i C(5) heterocykla na pierścienie fenyłowe i użył takiej struktury

jako sztywnego elementu rdzenia nowej klasy paramagnetycznych ciekłych kryształów. Następnym krokiem było podstawienie pierścieni benzenowych w pozycjach *para* fragmentami o wydłużonych kształtach prowadzące do silnie anizometrycznych molekuł prętopodobnych. W centralnej części struktury tych mezogenów znajduje się polarna grupa aminoksyłowa •O–N(R)₂ ($\mu \sim 3\text{D}$) skierowana prostopadłe do długiej osi cząsteczki, która wpływa na ujemną anizotropię dielektryczną ($\Delta\epsilon$). Co więcej, strategia syntezy tych związków umożliwia otrzymywanie pochodnych o niesymetrycznie podstawionym rdzeniu oraz kontrolę konfiguracji absolutnej na centrach stereogenicznych C(2) i C(5) pierścienia PROKSYLU. Wszystkie wymienione korzystne czynniki przyczyniły się do szybkiego rozwoju tej klasy związków – w ciągu ostatnich 15 lat otrzymano ponad 50 różnych pochodnych o architekturze prętopodobnej (Ryc. 4.24a i 4.24b), zarówno w formie racemicznej jak i enancjomerycznie wzbogaconej oraz trzy pochodne tworzące fazy kolumnowe (Ryc. 4.24c i 4.24d). Wszystkie otrzymane pochodne łączy kilka cech wspólnych, takie jak: a) stabilność termiczna rodnika, udokumentowana w kilku powtarzających się cyklach grzania i chłodzenia w pełnym zakresie temperaturowym przejść fazowych, b) lokalizacja rodnika w centrum sztywnego rdzenia, w celu zapobiegnięcia swobodnej rotacji grupy nitroksylowej, oraz c) możliwość uzyskania enancjomerycznie czystych, enancjomerycznie wzbogaconych lub mieszanin racemicznych chiralnych molekuł, w celu porównania ich właściwości ciekłokrystalicznych (termicznych, optycznych i magnetycznych).⁸⁰⁻⁸³

Mezogeny prętopodobne, np. pochodne **4.14**⁸⁴ i **4.15**,⁸⁵ wykazywały fazy nematyczne (N) i/lub smektyczne (SmA, SmC) dla mieszanin racemicznych oraz ich chiralne odpowiedniki N*, SmA* i SmC* dla form enancjomerycznie wzbogaconych (2*S*,5*S* i 2*R*,5*R*). Zgodnie z ogólnymi trendami w ciekłych kryształach, niższe homologe z długością łańcucha alkoksylowego, dochodzącą do *n*-C₈H₁₇O wykazywały tylko fazy nematyczne, podczas gdy wyższe homologe dodatkowo wykazywały polimorfizm smektyczny (SmA, SmC). W ten trend wpisują się również właściwości termiczne mezogenów: im krótszy terminalny łańcuch alkilowy tym wyższa temperatura przejścia do cieczy izotropowej. TemperatURY klarowania wszystkich wspomnianych pochodnych plasowały się w zakresie od 75 do 190 °C. Analiza wpływu struktury na właściwości ciekłokrystaliczne wykazała, że łańcuch alkoksylowy lepiej stabilizuje fazę LC niż odpowiedni łańcuch alkilowy lub polieterowy, co jest zgodne z ogólnymi trendami. Podobny efekt stabilizujący zaobserwowano po wprowadzeniu atomu fluoru oraz grupy CN do terminalnego pierścienia benzenowego mezogenów prętopodobnych. Wśród wielu pochodnych enancjomerycznie wzbogaconych zaobserwowano chiralne fazy smektyczne C (SmC*) wykazujące przełączanie elektrooptyczne oraz właściwości ferroelektryczne podobne do tych występujących w innych chiralnych ciekłych kryształach.



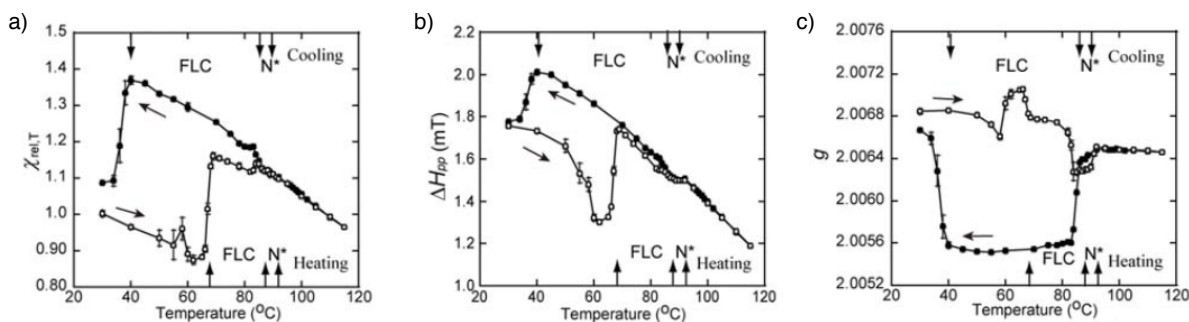
Rycina 4.24. Wybrane struktury mezogennych pochodnych rodnika PROKSYLU: prętopodobne wykazujące fazy kalamityczne (a)⁸⁴ i (b)⁸⁵, oraz dyskopodobne, indukujące fazy kolumnowe (c)⁷⁶ i (d).⁸⁶

Innym typem mezogenów są pochodne tworzące fazy kolumnowe. Pierwszą dyskotyczną pochodną rodnika PROKSYLU, **4.16**, otrzymał Yelamagad pod koniec zeszłej dekady (Ryc. 4.24c).⁷⁶ Do indukcji fazy ciekłokrystalicznej wykorzystany został klasyczny mezogen – planarny trifenylen podstawiony pięcioma łańcuchami alkoksylowymi, połączony z 2,2,4,4-tetrametylową pochodną PROKSYLU grupą estrową, tak jak w przypadku pochodnej rodnika TEMPO **4.10** (Ryc. 4.22a). Związek wykazywał dimorfizm kolumnowy poniżej 150 °C.

Prace nad dyskotycznymi PROKSYLAMI rozpoczęli również ostatnio Uchida i Tamura otrzymując kilka pochodnych, w tym ciekłokrystaliczny birodnik **4.17**, wykazujący fazę kolumnową heksagonalną poniżej 100 °C (Ryc. 4.24d).⁸⁶ Zaprojektowana cząsteczka posiadała rdzeń złożony z dwóch rodników PROKSYLU, spirosprzężonych z centralnym pierścieniem cykloheksanu, oraz dołączonych do rdzenia terminalnych podstawników w kształcie wachlarzy (3,4,5-trialkoksyfenylowych), typowych dla struktur dyskotycznych ciekłych kryształów.

Większość prętopodobnych oraz dyskotycznych pochodnych PROKSYLU zbadano pod kątem ich właściwości magnetycznych przy użyciu techniki SQUID oraz spektroskopii EPR w całym zakresie temperaturowym przemian fazowych. W wielu przypadkach spektroskopia EPR okazała się lepszą techniką, gdyż koncentruje się tylko na podatności paramagnetycznej umożliwiając precyzyjne badanie spinowych oddziaływań wymiany oraz dipolarnych. Należy jednak pamiętać, że rzetelna i pełna charakterystyka właściwości magnetycznych polega na zestawieniu i analizie wyników obu technik EPR oraz SQUID. Jak wspomniano, typowy eksperyment EPR polega na analizie intensywności sygnału, I (proporcjonalnej do podatności paramagnetycznej, χ_{para}), szerokości połówkowej sygnału,

ΔH_{pp} i wartości g otrzymanych dla czystego związku polikrystalicznego, w szerokim zakresie temperaturowym. Szczególną uwagę należy poświęcić temperaturze przejścia fazowego, w której często obserwuje się nagłe zmiany wspomnianych parametrów, spowodowanymi reorganizacją molekuł w fazie ciekłokrystalicznej. Przykładem takiej analizy, wykonanej dla rodnika **4.14** (Ryc. 4.24), są wykresy $\chi_{rel}(T)$, $\Delta H_{pp}(T)$ oraz $g(T)$ przedstawione na Ryc. 4.25.⁸⁷ Analiza zmian czynnika g z wykorzystaniem znanych wartości składowych g ($g_x = 2.00990$, $g_y = 2.00639$, $g_z = 2.00266$) dla macierzystego rodnika PROKSYLU pozwala określić kierunek orientacji direktora molekuly w fazie ciekłokrystalicznej w polu magnetycznym. W kilku próbkach zaobserwowano odchylenia od idealnego zachowania paramagnetycznego Curie-Weissa w fazie ciekłokrystalicznej i przypisano je specyficznym międzymolekularnym oddziaływaniom spinowym w fazie płynnej. Oddziaływania te, w zależności od kierunku odchylenia nazwano „dodatnim efektem magneto-LC” kiedy oddziaływania wymiany spinowej są większe od zera, $J > 0$, lub „ujemnym efektem magneto-LC” (dla $J < 0$). Na przykład, pochodna **4.14** wykazuje dodatni efekt magneto-LC, ponieważ χ_{rel} rośnie przy przejściu do fazy LC (Ryc. 4.25a). Innymi słowy odpowiednikami dodatniego lub ujemnego efektu magneto-LC są słabe oddziaływania ferro- lub antyferromagnetyczne wynikające ze zmiany ułożenia molekuł oddziaływających międzymolekularnych. Analiza SQUID wykazała, iż w dominującej większości prętopodobnych mezogenów istniały oddziaływania antyferromagnetyczne. Jednakże pomiary EPR wskazały, iż w większości pochodnych typ oddziaływań (dodatni lub ujemny efekt magneto-LC) zależy od formy związku. W większości przypadków, mieszaniny racemiczne wykazywały ujemny efekt magneto-LC, podczas gdy wszystkie enancjomerycznie czyste pochodne cechowały się efektem dodatnim.



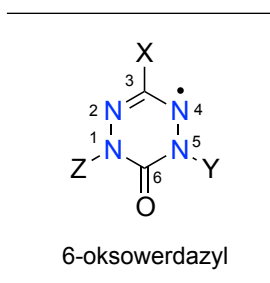
Rycina 4.25. Standardowy zestaw parametrów EPR opisujących temperaturową zależność (a) względnej podatności paramagnetycznej, (b) szerokości połówkowej sygnału, (c) czynnika g , na przykładzie ciekłokrystalicznej pochodnej rodnika PROKSYLU **4.14**.⁸⁷ Strukturę związku **4.14** przedstawiono na Ryc. 4.23a.

Podobne badania przeprowadzono dla pochodnych tworzących fazy kolumnowe. Analiza EPR oraz SQUID dla związku **4.16** (Ryc. 4.24c) wykazały oddziaływania antyferromagnetyczne w ciele stałym oraz fazie LC, a także zmiany w szerokości połówkowej sygnału sugerujące silne oddziaływania spinowe. Z kolei, w pochodnej birodnika **4.17** (Ryc. 4.24d) zaobserwowano czysty charakter paramagnetyczny. Co ciekawe, w wyniku dodania niewielkiej domieszki jednego z diastereoizomerów (*R,R* lub *S,S*) mieszanina zmieniła swoje właściwości magnetyczne na superparamagnetyczne. Właściwości magnetyczne pozostałych zbadanych mezogenów zestawiono w przeglądzie.⁶⁸

4.4.2. Rodniki i dirodniki 6-oksowerdazyłowe

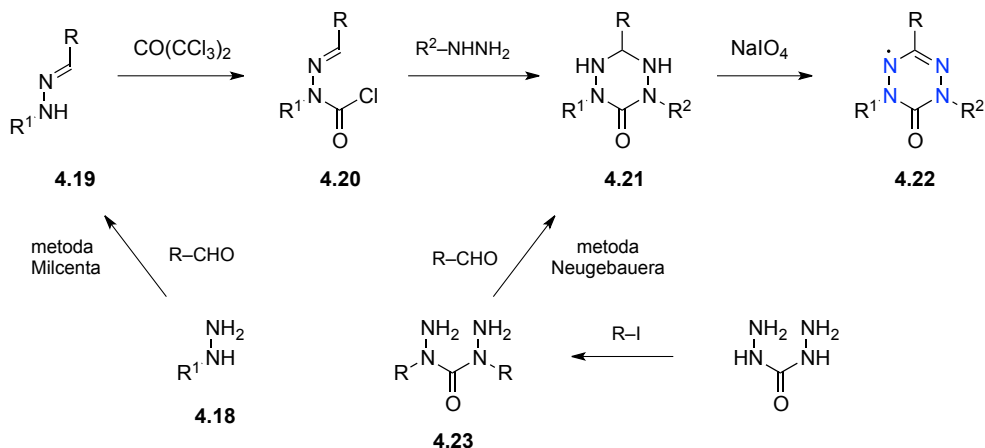
Ogólne właściwości i synteza

6-Oksowerdazyl, odkryty przez Kuhna i Trishmanna w 1963 roku,⁸⁸ należy do szczególnej podgrupy rodników hydrazylowych i jest jedną z najlepiej poznanych klas stabilnych rodników organicznych.^{89,90} Ogólny plan budowy wyjątkowo stabilnych pochodnych 6-oksowerdazyłu oparty jest na częścioczołonowym, planarnym pierścieniu zawierającym cztery atomy azotu w pozycjach 1, 2, 4, 5 heterocykla.



Z elektronowego punktu widzenia, werdazyl jest izoelektronowy z dianionorodnikiem pentadienylowym (układ $7-\pi$ elektronów). Głównym powodem stabilności werdazyłu jest delokalizacja gęstości spinowej zarówno w obszarze centralnego heterocykla (elektron obsadzony na antywiązącym orbitalu π^* zlokalizowanym jest na czterech atomach azotu) jak i na pierścieniach aromatycznych w pozycjach 1 i 5. Struktura werdazyłu posiada pozycję nodalną, na atomie węgla C(3), która izoluje przenoszenie dodatniej gęstości spinowej na podstawnik w tej pozycji. Do głównych zalet 6-oksowerdazyłu należy także wąskie okno elektrochemiczne (1.5 V) z w pełni odwracalnym jednoelektronowym procesem redoks, absorpcję w widzialnym zakresie spektrum oraz łatwość otrzymywania i modyfikacji struktury molekularnej i elektronowej rodnika. Pod tym względem

pochodne 1,3,5-triarylo-6-oksowerdazyli pozwalają na podstawowe transformacje grup funkcyjnych,⁹¹ takich jak zasadowa hydroliza estrów benzoesowych, debenzylowanie w warunkach katalitycznego uwodornienia, redukcje grupy nitrowej, acylowanie fenoli i amin, oraz reakcje sprzęgania Suzuki-Miyaura C(3)-podstawionych werdazyli.⁹² Próby przekształceń *N*-podstawionych grup tj. alkilowanie fenoli, sprzęgania węgiel-węgiel (Suzuki, Negishi) zakończyły się niepowodzeniem.⁹¹ Rodniki werdazyłowe otrzymuje się głównie dwoma metodami (Ryc. 4.26). Pierwsza zaadaptowana z metody Milcenta⁹³ jest procesem czteroetapowym i opiera się na kondensacji arylohydrazyny **4.18** z aldehydem, chlorokarbonylowaniu powstałego hydrazonu **4.19** i kondensacji chloroformylohydrazonu **4.20** z drugą cząsteczką podstawionej hydrazyny. Uzyskany w ten sposób tetrazan **4.21** utlenia się przy użyciu np. NaIO₄ do rodnika werdazyłowego **4.22** z odpowiednio zabezpieczonymi grupami funkcyjnymi. Jest to metoda najczęściej wykorzystywana do syntezy związków ciekłokrystalicznych. Drugą metodę zaproponował Neugebauer⁹⁴ i polega na kondensacji dipodstawionego karbohydrazdu **4.23** z aldehydem oraz utlenieniu powstałego tetrazanu.

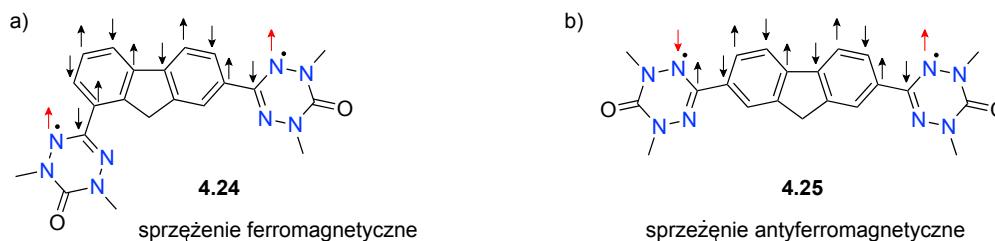


Rycina 4.26. Dwie kluczowe metody otrzymywania pochodnych 6-oksowerdazyłowych: metoda Milcenta oraz metoda Neugebauera.

Dirodniki 6-oksowerdazyłowe

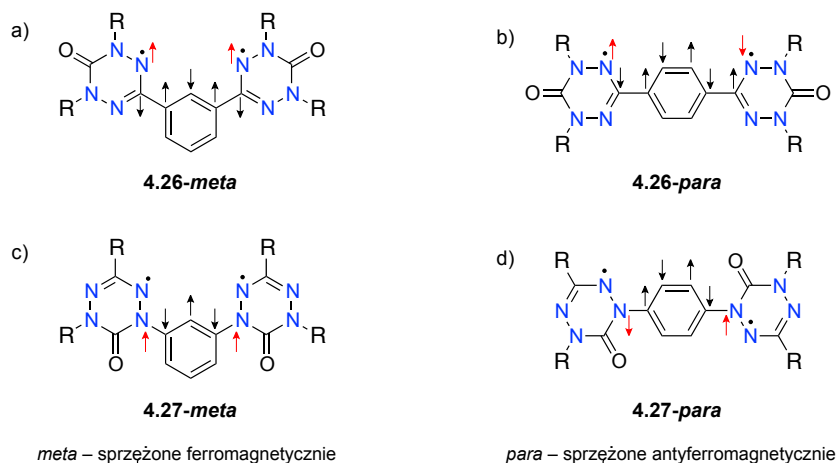
Molekuły zawierające w swojej strukturze dwa niesparowane elektrony nazywane są powszechnie birodnikami lub dirodnikami.⁹⁵ Różnica w nazewnictwie pochodzi od stopnia siły oddziaływań pomiędzy nimi. Birodniki to indywidualia chemiczne, w których dwa elektrony działają niezależnie lub prawie niezależnie. Innymi słowy, oddziaływania wymiany elektronowej (*J*) w birodnikach są bardzo słabe i niemal pomijalne (*J* ≈ 0) z powodu dużej odległości pomiędzy

elektronami. Jednakże, gdy odległość pomiędzy niesparowanymi elektronami jest wystarczająco mała siła elektronowych oddziaływań dipolowych, może wygenerować dwa stany spinowe: singletowy, w którym dwa spiny zorientowane są antyrównolegle ($\uparrow\downarrow$; $S=0$, $2S+1=1$, singlet) oraz trypletowy, w którym spiny uporządkowane są równolegle ($\uparrow\uparrow$; $S=1$, $2S+1=3$, tryplet). Molekuły, posiadające dwa elektrony, między którymi istnieją wyraźne oddziaływania elektronowe określa się jako dirodniki.^{95,96} Na siłę interakcji pomiędzy rodnikami wpływa kilka czynników. Fundamentalnym czynnikiem jest wspomniana odległość, dzieląca elektrony. Innym czynnikiem, zależnym od odległości, jest sposób komunikacji. Spiny mogą oddziaływać ze sobą pośrednio, poprzez polaryzację spinową lub bezpośrednio, w wyniku delokalizacji spinów w obrębie sprzężonego układu π -elektronowego. Z tej przyczyny, w układach dirodnikowych, o izolowanych spinach np. w rodnikach zlokalizowanych (nitroksylowe) lub rodnikach zdelokalizowanych, np. werdazyliowych, połączonych w pozycjach nodalnych pierścienia heterocyklu (ujemna gęstość spinowa na atomie C(3)), siła oddziaływań międzyelektronowych wynikająca z polaryzacji jest szczególnie podatna na odległość pomiędzy tymi spinami. Jednakże ten drastyczny wpływ odległości, można załagodzić w przypadku dirodników zdelokalizowanych (6-oksowerdazyliowych, benzo[e][1,2,4]triazynyliowych), poprzez połączenie pierścieni w pozycjach o dodatnich gęstościach spinowych, np. przez atom azotu, umożliwiając w ten sposób bezpośredni kontakt spinów przez sprzężony układ π -elektronowy. Oczekuje się, że dirodniki posiadające zdelokalizowane spiny na przestrzeni całego układu molekularnego będą wykazywały dużo silniejsze oddziaływania wymiany niż ich analogi strukturalne o izolowanych spinach. Co więcej, w takich sprzężonych układach elektronowych można byłoby kontrolować rodzaj oddziaływania wymiany tj. sprzężenie ferro- lub antyferromagnetyczne wynikające z pozycji podstawienia np. *meta* lub *para*. Takie sprzężenia były rozważane w literaturze dla teoretycznych modeli izolowanych dirodników 6-oksowerdazyliowych opartych np. na fluorenie, pochodne **4.24** oraz **4.25** (Ryc. 4.27).⁹⁷



Rycina 4.27. Rozważane sprzężenia magnetyczne między spinami w dirodnikach 6-oksowerdazyliowych pochodnych fluorenu.

W Zespole prof. Kaszyńskiego trwają badania nad eksperymentalnie otrzymanymi dirodnikami 6-oksowerdazyłowymi (Ryc. 4.28), mające na celu porównanie właściwości magnetycznych tj. siły oddziaływań wymiany oraz typu sprzężenia dirodników izolowanych, połączonych przez pozycję nodalną na atomie C(3), tak jak w pochodnych **4.26-*meta*** oraz **4.26-*para*** (Ryc. 4.28a i b) z ich izomerycznymi odpowiednikami połączonymi przez atom azotu N(1), tj. **4.27-*meta*** oraz **4.27-*para*** (Ryc. 4.28c i d).⁹⁸



Rycina 4.28. Możliwe uporządkowania spinów oraz sprzężenia magnetyczne między spinami w dwóch seriach izomerycznych dirodników 6-oksowerdazyłowych, połączonych przez atom węgla C(3): (a) **4.26-*meta***, połączenie w pozycjach 1,3-benzenu (*meta*), i (b) **4.26-*para***, 1,4-benzenu (*para*), oraz dirodników sprzężonych przez atom azotu N(1): (c) w pozycjach *meta* (**4.27-*meta***) i (d) *para* (**4.27-*para***).

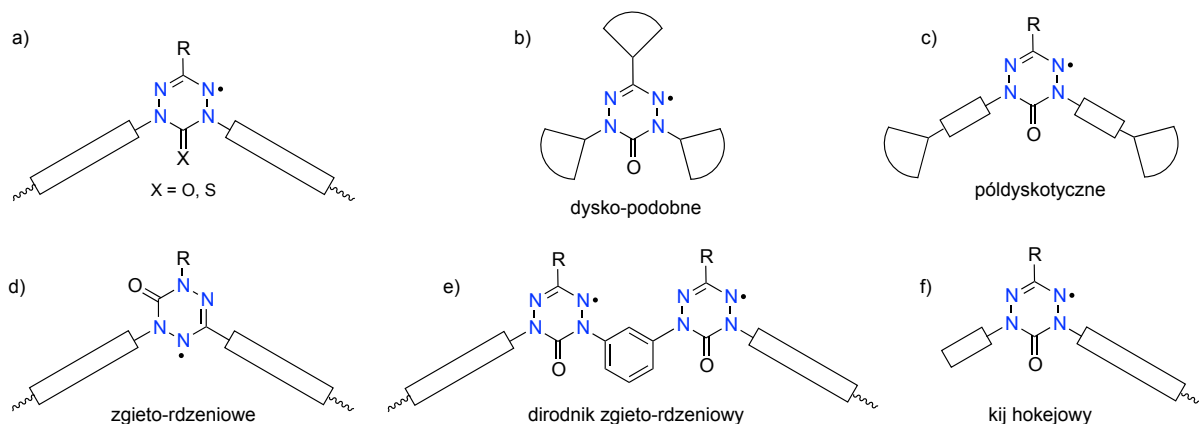
Organiczne materiały paramagnetyczne, w szczególności te oparte na stabilnych dirodnikach posiadających wysoko-spinowy stan podstawowy wzbudzają niesłabnące zainteresowanie ze strony takich obszarów jak elektronika molekularna oraz spintronika, wynikające z ich fascynującej otwartopowłokowej struktury elektronowej.⁹⁹ Cechą wspólną stabilnych dirodników jest obsadzenie dwóch niesparowanych spinów na orbitalach π^* , które przeciwdziałają tworzeniu się nowego wiązania chemicznego w układzie molekularnym. Budowa elektronowa dirodników pozwala sądzić, iż mogą to być materiały o interesujących zdolnościach transportu spinu, stąd są one obiektem wzmożonych badań nad wykorzystaniem ich jako bloków budulcowych do materiałów magnetycznych, wykazujących silne oddziaływania ferromagnetyczne, oraz właściwości półprzewodzące. Pomimo, że pojawiło się kilka doniesień na temat wysoko-spinowych dirodników (głównie 1,4-dihydrobenzo[*e*]1,2,4]triazyn-4-ylowych⁹⁹⁻¹⁰²), których stabilność pozwalałaby na ich wydzielenie i przechowywanie oraz posiadających

trypletowy stan podstawowy i znaczną przerwę energetyczną ΔE_{S-T} (singlet–tryplet gap), odpowiednie ciekłokrystaliczne dirodniki wysoko-spinowe są praktycznie nieznane.

Właściwości ciekłokrystaliczne

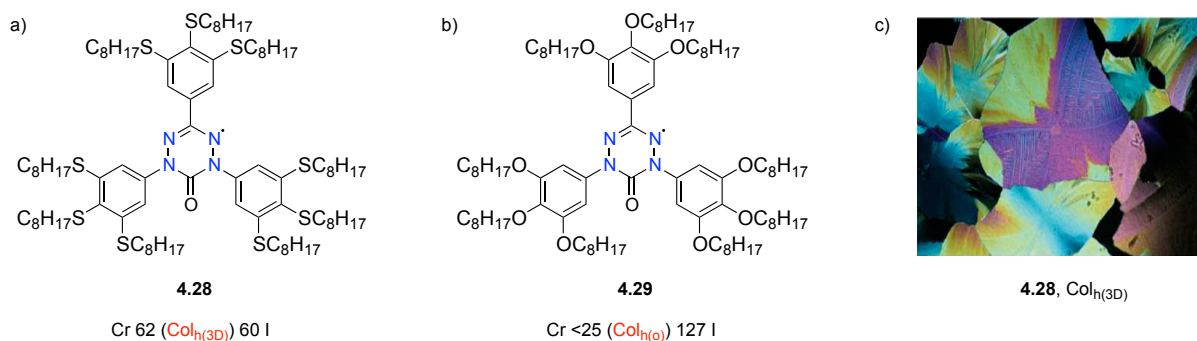
Pionierskie prace Zespołu prof. Kaszyńskiego nad wykorzystaniem rodnika 6-oksowerdazyłowego w ciekłych kryształach pokazują, iż budowa rodnika szczególnie sprzyja projektowaniu molekuł o architekturach dysko-podobnych oraz zgięto-rdzeniowych opartych na rdzeniu paramagnetycznym. Dzięki możliwości podstawienia rodnika w pozycjach N(1), C(3) i N(5), otrzymano i zbadano zarówno podstawowe typy budowy takie jak układy dyskopodobne (Ryc. 4.29b) i zgięto-rdzeniowe (Ryc. 4.29a i d), jak również ich pochodne, odpowiednio, molekuly półdyskowe (Ryc. 4.29c) i w kształcie kija hokejowego (Ryc. 4.29f). Szczegółowy opis syntezy oraz właściwości fizykochemicznych wszystkich ciekłokrystalicznych pochodnych 6-okso- i 6-tioksowerdazyłowych został zawarty w przeglądzie:

„Molecular engineering of liquid crystalline derivatives of 6-oxoverdazyl”, P. Kaszyński, M. Jasiński, S. Ciastek, S. Kapuściński, K. Gębicki, *Arkivoc*, **2017**, part ii, 345-368.⁶⁰



Rycina 4.29. Architektury molekularne ciekłokrystalicznych rodników 6-oksowerdazyłowych.

Zgodnie z ogólną zależnością pomiędzy rodzajem fazy ciekłokrystalicznej a strukturą związku ciekłego kryształu, wszystkie mezogeny dyskopodobne pochodne 6-oksowerdazyłu wykazywały fazy kolumnowe (poniżej 127 °C).

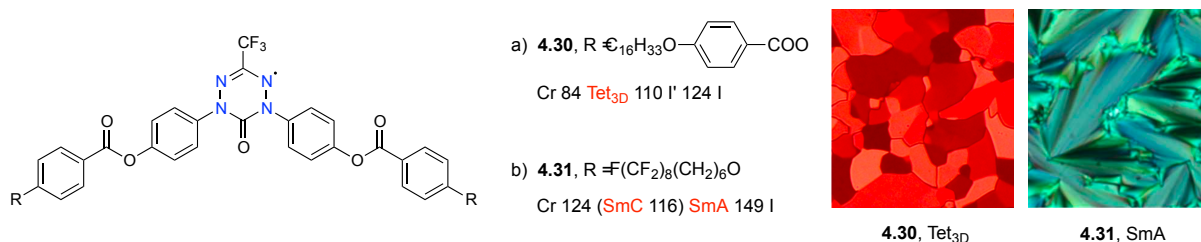


Rycina 4.30. Wybrane dyskopodobne pochodne 6-oksowerdazyli zawierające łańcuchy: (a) alkilosulfanylowe¹⁰³ i (b) alkoksylowe¹⁰⁴ oraz (c) tekstura fazy Col_{h(3D)} dla pochodnej **4.28**.¹⁰³

Rodzaj fazy kolumnowej zależał od rodzaju podstawnika. Pochodne zawierające łańcuchy alkoksylowe tworzyły uporządkowane fazy kolumnowe heksagonalne (Col_{h(o)}), podczas gdy ich alkilosulfanylowe analogi wykazywały dodatkową periodyczność wzdłuż kolumn tworząc trójwymiarowe (3D) fazy kolumnowe heksagonalne (Col_{h(3D)}), Ryc. 4.30). Stabilność fazy ciekłokrystalicznej zależała od długości łańcuchów terminalnych zgodnie z ogólnym trendem – im krótszy łańcuch tym wyższa temperatura przejścia do cieczy izotropowej.

Podstawienie 6-oksowerdazyli dwoma wydłużonymi fragmentami (ramionami) w dwóch pozycjach oraz małą grupą w trzeciej pozycji prowadzi do otrzymania molekuł o architekturze zgięto-rdzeniowej.^{13,105-107} Z kolei skrócenie jednego z ramion daje molekuły w kształcie kija hokejowego.¹⁰⁸ W pierwszej serii pochodnych zgięto-rdzeniowych mezogeny wykazywały bogaty polimorfizm ciekłokrystaliczny.¹³ Krótsze homologi, zawierające do 12 atomów węgla w łańcuchu bocznym, wykazywały fazy nematyczne (N), smektyczne (Sm) oraz nietypową fazę powracającą izotropową (I_{re}), podczas gdy w dłuższych homologach C₁₄ oraz C₁₆ (związek **4.30**) odkryto nową, niespotykaną dotąd fazę ciekłokrystaliczną – trójwymiarową tetragonalną (Tet_{3D}), oraz niezwykle rzadko spotykane przejście fazowe izotrop-izotrop (I-I').¹³ Teksturę fazy Tet_{3D} przedstawiono na Ryc. 4.31. W kolejnych pracach Zespołu skierowanych na znalezienie optymalnych elementów strukturalnych sprzyjających tworzeniu faz ciekłokrystalicznych, badano wpływ różnych podstawników w pozycji nodalnej przy zachowaniu jednakowych ramion mezogenu.¹⁰⁵ Analiza termiczna wykazała, że stabilność fazy nematycznej zmienia się w następującym porządku CO₂CH₃ > CF₃ > 3-FC₆H₄ > tienyl > 2-FC₆H₄. Pomimo, iż grupa estrowa najlepiej stabilizuje fazę nematyczną (*T*_{iso} = 161 °C) w badanej serii, ich wysoka temperatura klarowania prowadziła do częściowego rozkładu związku. Dlatego jako najlepszy podstawnik do dalszych badań zależności struktura – właściwości wybrano polarną grupę CF₃. W kolejnej serii pochodnych zgięto-rdzeniowych wprowadzono fragment perfluoroalkilowy do

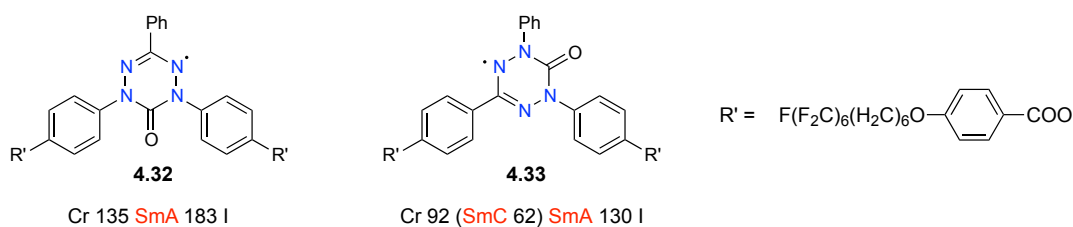
elastycznego łańcucha, który wymusił dodatkową nanosegregację fluorofobowych fragmentów molekuly, co korzystnie wpłynęło na indukcję bardziej uporządkowanych faz smektycznych SmA i pochylonej SmC (związek **4.31**, Ryc. 4.31).¹⁰⁶



Rycina 4.31. Struktura zgieto-rdzeniowych pochodnych 6-oksowerdazyli. Odnośniki: (a)¹³ oraz (b)¹⁰⁶.

W kolejnej serii pochodnych w kształcie kija hokejowego zaobserwowano indukcję fazy nematycznej.¹⁰⁸

Zbadano także wpływ geometrii rdzenia 6-oksowerdazyli na stabilność fazy smektycznej zgieto-rdzeniowych izomerów strukturalnych. Przykładowo, pochodna **4.32** (Ryc. 4.32) posiadająca symetrycznie podstawiony rdzeń w pozycjach N(1) i N(5) wykazuje fazę smektyczną A (SmA) poniżej 183 °C, podczas gdy jej izomer strukturalny podstawiony w pozycjach N(1) i C(3), pochodna **4.33**, destabilizuje fazę SmA o ponad 50 K, ale w zamian indukuje monotropową fazę smektyczną C (SmC, Ryc. 4.32).¹⁰⁷ Autorzy postulują, iż różnica we właściwościach termicznych pomiędzy izomerami wynika z niższego stopnia uporządkowania molekuł w fazie SmA dla izomeru-1,3 niż dla izomeru-1,6.



Rycina 4.32. Porównanie właściwości termicznych wybranych zgieto-rdzeniowych izomerów strukturalnych pochodnych 6-oksowerdazyli.¹⁰⁷

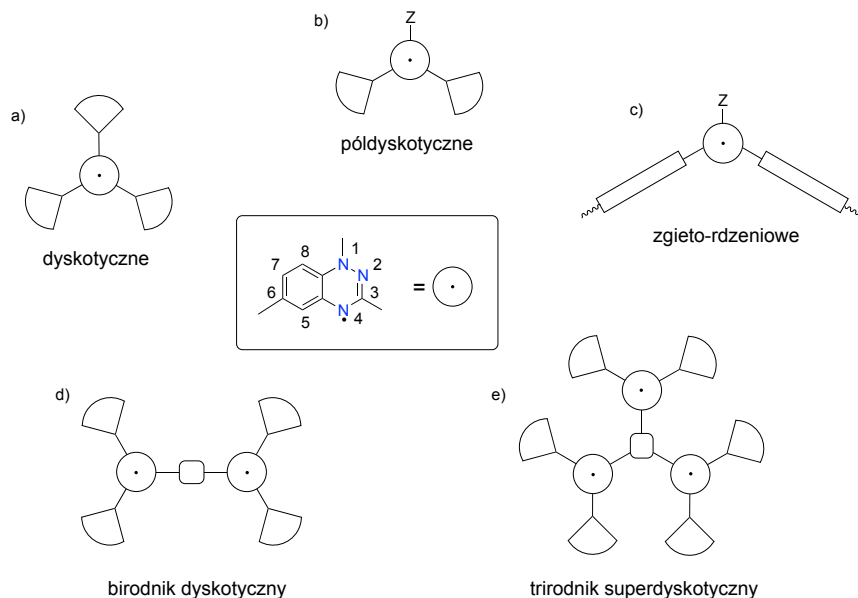
Pomiary magnetyczne badanych mezogenów verdazyliowych wykazały słabe międzycząsteczkowe oddziaływania spinowe. W większości przypadków obserwowano niemal idealny charakter paramagnetyczny w fazie LC oraz cieple stałym oraz oddziaływania antyferromagnetyczne w niższych temperaturach. Badania spektroskopii elektronowej UV-vis wskazały dominujący wpływ

podstawników w pozycji nodalnej C(3) na zakres i obszar absorpcji światła widzialnego.¹⁰⁵ Niektóre pochodne wykazywały termochromizm,¹⁰⁴ natomiast badania elektrooptyczne fazy tetragonalnej, Tet_{3D}, wykazały, że zmiana orientacji osi optycznej molekuł zmienia się liniowo wraz ze zmianą przyłożonego pola elektrycznego, co sugeruje polarny charakter fazy Tet_{3D}.¹³ Jest to kolejna faza, obok faz bananowych, o charakterze polarnym tworzona przez molekuły achiralne. Faza ta posiadała również ambipolarne właściwości fotoprzewodzące z mobilnością ładunku na poziomie $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

W kolejnym etapie prac nad rodnikowymi ciekłymi kryształami zwrócono uwagę na układy diwerdazyłowe o wysoko-spinowym (trypletowym) stanie podstawowym. Choć istnieje wiele doniesień literaturowych na temat układów diwerdazyłowych, to w większości przypadków dotyczą pochodnych wykazujących słabe oddziaływania spowodowane izolowaniem spinów co wynika ze struktury molekuł (oba pierścienie werdazyłowe połączone w pozycjach nodalnych). Warto jednak zauważyć, że komunikacja spinowa przez delokalizację jest możliwa i może być osiągnięta wskutek sprzężenia dwóch pierścieni werdazyłowych połączonych przez atomy azotu, tak jak w pochodnej **4.27-meta**, wskazanej na Rycinie 4.28c. Synteza pierwszych takich molekuł, zawierających wysoko-spinowy rdzeń była jednym z celów niniejszej rozprawy doktorskiej.

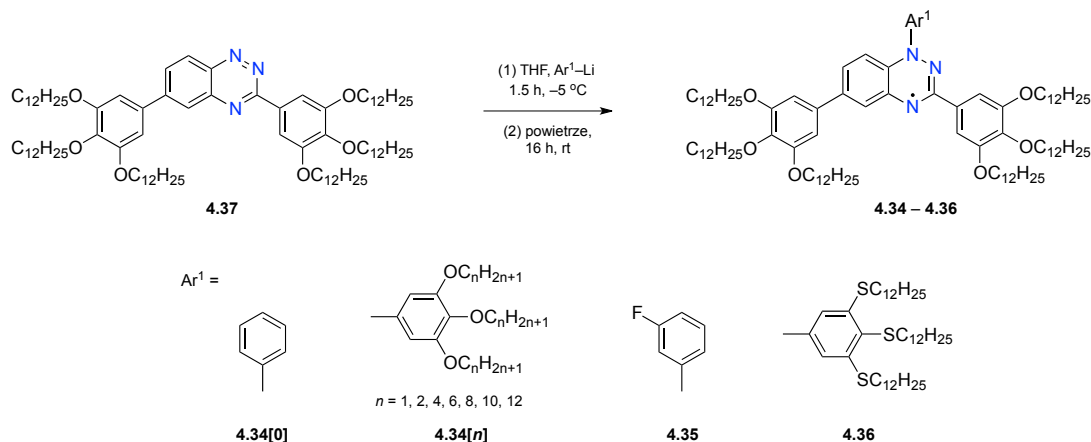
4.4.3. Rodniki 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłowe

1,4-Dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yl, będący głównym przedmiotem mojej pracy doktorskiej, stanowi unikalny blok budulcowy do zaawansowanych materiałów funkcjonalnych. Pionierskie prace nad wykorzystaniem tego zdelokalizowanego rodnika jako centralnego rdzenia w ciekłych kryształach, obejmują opracowaną w Zespole nową metodę syntezy⁴⁸ tych związków oraz badania właściwości fizykochemicznych pierwszej serii pochodnych dyskotycznych.⁹ Możliwości podstawienia skondensowanych pierścieni benzo[e][1,2,4]triazynyłu są podobne do tych w rodniku 6-oksowerdazyłowym dlatego może być on skutecznie wykorzystany jako centralny paramagnetyczny rdzeń do molekuł dysko-podobnych oraz zgięto-rdzeniowych schematycznie przedstawionych na Ryc. 4.33. Ogólne właściwości oraz zarys historyczny rozwoju metod otrzymywania rodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłowych zostały opisane w podrozdziale 4.2.2, dlatego w niniejszym podrozdziale zawarte są szczegóły dotyczące syntezy oraz właściwości ciekłokrystalicznych nowej klasy paramagnetycznych ciekłych kryształów.

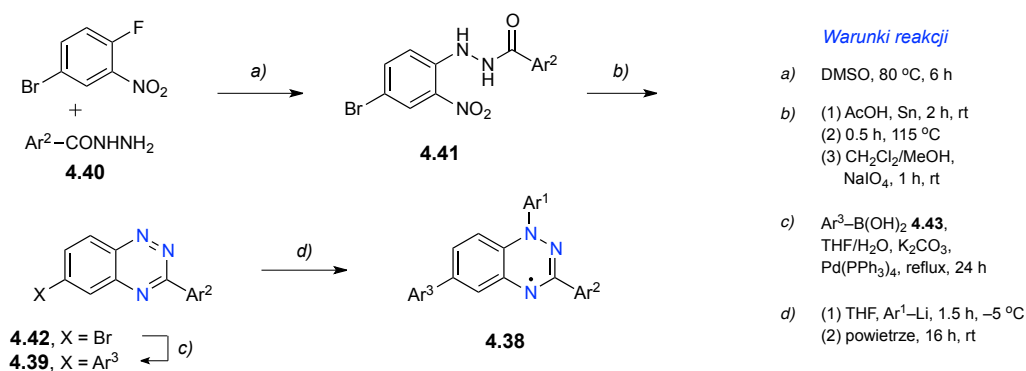


Rycina 4.33. Typy architektur mezogennych pochodnych rodnika 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu: (a) dyskotyczne, (b) półdyskotyczne, (c) zgieto-rdzeniowe, (d) dyskotyczne birodniki oraz (e) dyskotyczne trirodniki.

Pierwszą serię dyskotycznych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu **4.34[0]**, **4.34[n]**, **4.35** i **4.36** otrzymano w oparciu o nową metodę syntezy opracowaną w Zespole prof. Kaszyńskiego.⁴⁸ Polega ona na azafilowej addycji, świeżo przygotowanego arylolitu (w wyniku reakcji *tert*-butylolitu z odpowiednim bromkiem aryłowym) do wcześniej sfunkcjonalizowanej benzo[e][1,2,4]triazyny **4.37** oraz łagodnemu aerobowemu utlenieniu utworzonego anionu do rodnika typu **4.34–4.36** (Schemat 4.1). Benzo[e][1,2,4]triazyna typu **4.39** jest łatwo dostępna w pięcioetapowej sekwencji przemian, z których pierwszą jest hydrazynoliza tripodstawionego benzoesu metylu (Schemat 4.2). Kolejne etapy obejmują reakcję aromatycznej substytucji nukleofilowej odpowiedniego hydrazynu **4.40** z pochodną fluoronitrobenzenu, redukcję grupy nitrowej z użyciem cyny oraz następującą wewnątrzcząsteczkową cyklizację hydrazynu **4.41**, indukowaną kwasem Brønsteda, prowadzącą do 6-bromobenzo[e][1,2,4]triazyny (**4.42**). Ostatnim etapem syntezy prekursorów rodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych jest reakcja sprzęgania Suzuki–Miyaura bromobenzotriazyny **4.42** ze świeżo przygotowaną pochodną kwasu fenylboronowego **4.43**, katalizowana palladem.



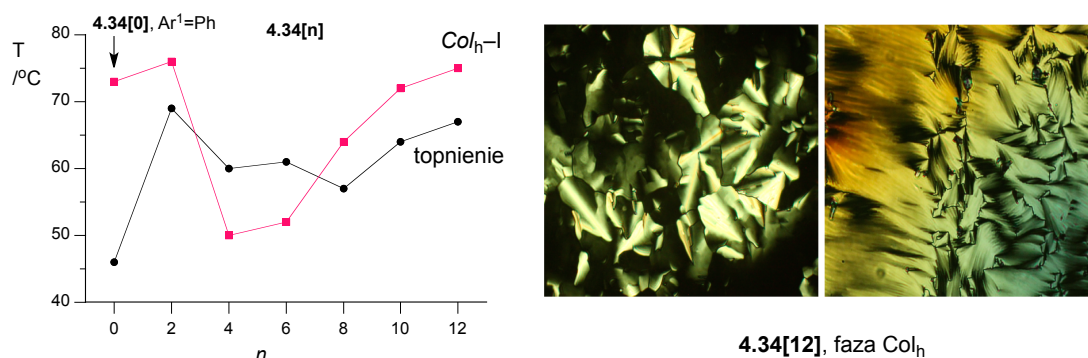
Schemat 4.1. Etap kluczowy otrzymywania dyskotycznych mezogenów 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowych **3.34** – **4.36**.



Schemat 4.2. Ogólna metoda otrzymywania mezogennych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu.

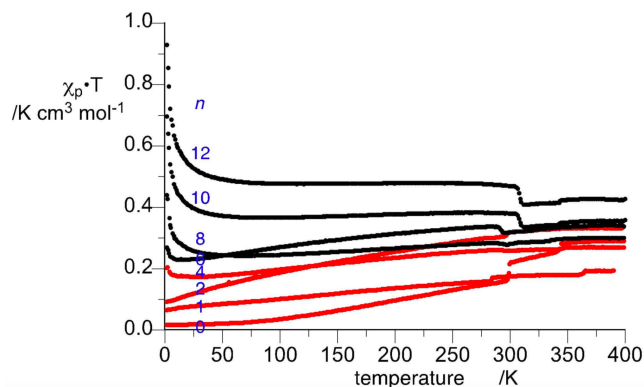
Wszystkie związki w serii dyskotycznych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowych **4.34[0]**, **4.34[n]**, **4.35** oraz **4.36**, przedstawione na Schemacie 4.2, wykazywały fazę kolumnową heksagonalną (Col_h) poniżej 93°C , z typową dla tych faz teksturą optyczną (Ryc. 4.34).^{9,109} Otrzymano serię homologów różniących się długością łańcuchów alkoksylowych na podstawniku Ar^1 w pozycji N(1), stanowiących płynne przejście od architektury półdyskotycznej ($\text{Ar}^1 = \text{Ph}$, w związku **4.34[0]**) do pełnego dysku, jak w przypadku pochodnej **4.34[12]**. Zaobserwowano, że podstawienie pierścienia fenyłowego trzema grupami metoksylowymi stabilizuje fazę kolumnową o ok. 20 K. Analiza DSC wykazała, iż wydłużanie łańcuchów w serii krótszych homologów, od **4.34[1]** do **4.34[6]** destabilizowało fazę kolumnową aż do zachowania monotropowego dla dwóch ostatnich homologów. Jednak dalsze wydłużanie łańcuchów w wyższych homologach od **4.34[8]** do **4.34[12]**

stopniowo stabilizowało fazę aż do 75 °C (Ryc. 4.34). Ta nieliniowa zależność stabilności fazy wynika z dwóch konkurujących czynników. Pierwszym czynnikiem są międzycząsteczkowe oddziaływania pi-stackingowe pierścieni aromatycznych, które dominują w najniższych homologach i słabną, wraz z wydłużaniem łańcucha z powodu rosnących wymagań przestrzennych podstawnika. Z drugiej strony wyższe homologi wpisują się w ogólny trend topnienia alkanów: im dłuższy łańcuch tym większa gęstość i wyższa temperatura klarowania. Dlatego pośrednie homologi wykazują najniższą stabilność fazy LC, spowodowaną frustracją tych oddziaływań i kształtu molekuly.



Rycina 4.34. Analiza termiczna serii homnologów **4.34[0]** – **4.34[12]**¹⁰⁹ oraz tekstura fazy Col_h pochodnej dyskotycznej **4.34[12]**.⁹

Przestrzenne ułożenie molekularne przejawia się w oddziaływaniach magnetycznych materiału. Pomiary podatności magnetycznej pochodnych dyskotycznych z użyciem SQUIDA ujawniły silne i zróżnicowane międzycząsteczkowe oddziaływania w fazach ciekłokrystalicznych i krystalicznych oraz znaczące zmiany w komunikacji międzycząsteczkowej podczas przejść fazowych. Analiza właściwości magnetycznych pochodnych półdyskotycznych **4.34[0]** i **4.35** wykazała silne antyferromagnetyczne oddziaływania, podczas gdy w pochodnych dyskotycznych **4.34[12]** i **4.36** zanotowano charakter paramagnetyczny w wyższych temperaturach oraz rosnące oddziaływania ferromagnetyczne w niższych temperaturach (Ryc. 4.35).¹⁰⁹



Rycina 4.35. Analiza właściwości magnetycznych serii homologów **4.34[0] – 4.34[12]**, przy użyciu magnetometrii SQUID.

W kolejnych pracach zespołu przeprowadzono dokładną analizę zależności oddziaływań magnetycznych od struktury homologów **4.34[0]–4.34[12]**. Zaobserwowano stopniową zmianę typu oddziaływań w serii **4.34[n]** oraz rosnące oddziaływania ferromagnetyczne wraz z wydłużaniem łańcucha alifatycznego w pochodnych **4.34[6] – 4.34[12]** (Ryc. 4.35). To fascynujące odkrycie potwierdziło hipotezę, że wpływając na strukturę molekularną można uzyskiwać zamierzone właściwości magnetyczne materiału. Nowe mezogeny zbadano także pod kątem ich właściwości półprzewodzących metodą TOF (Time of Flight). Pochodne **4.34[12]** i **4.36** wykazywały przewodnictwo dziur elektronowych na poziomie odpowiednio 1.4×10^{-3} i $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. W obu przypadkach nośność ładunku była niezależna od pola.⁹

Pozostałe architektury ciekłych kryształów przedstawione na Ryc. 4.33c-e tj. pochodne zgięto-rdzeniowe, oraz dysko-podobne, w tym birodniki oraz trirodniki stanowią nową klasę ciekłokrystalicznych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych i są głównym przedmiotem tej rozprawy doktorskiej. Synteza oraz wyniki badań nowych mezogenów zostaną opisane w rozdziale 6. *Omówienie wyników badań własnych.*

4.5. Bibliografia

- (1) *Handbook of liquid crystals*; 2nd Ed. Eds.: Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H.; Raynes, P. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 8.
- (2) Gray, G. W.; Harrison, K. J.; Nash, J. A. *Electron. Lett.* **1973**, 9, 130.
- (3) Uchida, Y.; Tamura, R.; Suzuki, K.; Takahashi, H.; Aoki, Y.; Nohira, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, 615, 89.
- (4) Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 1139.
- (5) Wöhrle, T.; Beardsworth, S. J.; Schilling, C.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S. *Soft Matter* **2016**, 12, 3730.
- (6) Wöhrle, T.; Baro, A.; Laschat, S. *Materials* **2014**, 7, 4045.
- (7) Lee, H.; Kim, D.; Lee, H.-K.; Qiu, W.; Oh, N.-K.; Zin, W.-C.; Kim, K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1019.
- (8) Jankowiak, A.; Pocięcha, D.; Szczytko, J.; Monobe, H.; Kaszyński, P. *Liq. Cryst.* **2014**, 41, 385.
- (9) Jasiński, M.; Szczytko, J.; Pocięcha, D.; Monobe, H.; Kaszyński, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9421.
- (10) Takezoe, H.; Takanishi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, 597.
- (11) Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 707.
- (12) Ortega, J.; Fuente, M. R. d. l.; Etxebarria, J.; Folcia, C. L.; Díez, S.; Gallastegui, J. A.; Gimeno, N.; Ros, M. B.; Pérez-Jubindo, M. A. *Phys. Rev. E* **2004**, 69, 011703.
- (13) Jasiński, M.; Pocięcha, D.; Monobe, H.; Szczytko, J.; Kaszyński, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14658.
- (14) Kapuściński, S.; Gardias, A.; Pocięcha, D.; Jasiński, M.; Szczytko, J.; Kaszyński, P. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 3079.
- (15) *Stable radicals: Fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds*; Ed.: Hicks, R. G. Wiley&Sons, **2010**.
- (16) Ballester, M.; Riera-Figueras, J.; Castaner, J.; Badfa, C.; Monso, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2215.
- (17) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2016**, 119, 173.
- (18) Haugland, M. M.; Lovett, J. E.; Anderson, E. A. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 668.
- (19) Zienkiewicz, J.; Fryszkowska, A.; Zienkiewicz, K.; Guo, F.; Kaszynski, P.; Januszko, A.; Jones, D. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3510.

- (20) Sienkowska, M. J.; Farrar, J. M.; Kaszyński, P. *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 19.
- (21) Blatter, H. M.; Lukaszewski, H. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *22*, 2701.
- (22) Kaszyński, P.; Constantinides, C. P.; Young, V. G. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11149.
- (23) Berezin, A. A.; Zissimou, G.; Constantinides, C. P.; Beldjoudi, Y.; Rawson, J. M.; Koutentis, P. A. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 314.
- (24) Karecla, G.; Papagiorgis, P.; Panagi, N.; Zissimou, G. A.; Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Itskos, G.; Hayes, S. C. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 8604.
- (25) Morgan, I. S.; Peuronen, A.; Hänninen, M. M.; Reed, R. W.; Clérac, R.; Tuononen, H. M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 33.
- (26) Morgan, I. S.; Mansikkamäki, A.; Zissimou, G.; Koutentis, P. A.; Rouzières, M.; Clérac, R.; Tuononen, H. M. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15843.
- (27) Demetriou, M.; Berezin, A. A.; Koutentis, P. A.; Krasia-Christoforou, T. *Polym. Int.* **2014**, *63*, 674.
- (28) Shinde, S. S.; Anderson, R. F.; Hay, M. P.; Gamage, S. A.; Denny, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7865.
- (29) Junnotula, V.; Sarkar, U.; Sinha, S.; Gates, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1015.
- (30) Ciofini, I.; Adamo, C.; Teki, Y.; Tuyeras, F.; Laine, P. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11385.
- (31) Gardias, A.; Kaszyński, P.; Obijalska, E.; Trzybiński, D.; Domagała, S.; Woźniak, K.; Szczytko, J. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1317.
- (32) Neugebauer, F. A.; Umminger, I. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1205.
- (33) Mukai, K.; Inoue, K.; Achiwa, N.; Jarnali, J. B.; Krieger, C.; Neugebauer, F. A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 569.
- (34) Neugebauer, F. A.; Rimmner, G. *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 595.
- (35) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Krassos, H.; Rawson, J. M.; Tasiopoulos, A. J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2798.
- (36) Constantinides, C. P.; Berezin, A. A.; Zissimou, G.; Manoli, M.; Leitus, G. M.; Bendikov, M.; Probert, M. R.; Rawson, J. M.; Koutentis, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11906.
- (37) Takahashi, Y.; Tsuchiya, N.; Miura, Y.; Yoshioka, N. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 9949.
- (38) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Rawson, J. M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15433.
- (39) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Rawson, J. M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7109.
- (40) Constantinides, C. P.; Berezin, A. A.; Manoli, M.; Leitus, G. M.; Bendikov, M.; Rawson, J. M.; Koutentis, P. A. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 949.
- (41) Miura, Y.; Yoshioka, N. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *626*, 11.

- (42) Koutentis, P. A.; Re, D. L. *Synthesis* **2010**, 12, 2075.
- (43) Savva, A. C.; Mirallai, S. I.; Zissimou, G. A.; Berezin, A. A.; Demetriades, M.; Kourtellaris, A.; Constantinides, C. P.; Nicolaides, C.; Trypiniotis, T.; Koutentis, P. A. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 7564.
- (44) Grant, J. A.; Lu, Z.; Tucker, D. E.; Hockin, B. M.; Yufit, D. S.; Fox, M. A.; Katakya, R.; Chechik, V.; O'Donoghue, A. C. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1.
- (45) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Loizou, G. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 3122.
- (46) Constantinides, C. P.; Carter, E.; Murphy, D. M.; Manoli, M.; Leitus, G. M.; Bendikov, M.; Rawson, J. M.; Koutentis, P. A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8662.
- (47) Takahashi, Y.; Miura, Y.; Yoshioka, N. *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1236.
- (48) Constantinides, C. P.; Obijalska, E.; Kaszyński, P. *Org. Lett.* **2016**, 18, 916.
- (49) Bartos, P.; Anand, B.; Kaszynski, P. *Unpublished results 1*.
- (50) Bodzioch, A.; Zheng, M.; Kaszyński, P.; Utecht, G. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 7294.
- (51) Sun, D.; Ehrenfreund, E.; Vally Vardeny, Z. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1781.
- (52) Zhang, K.; Monteiro, M. J.; Jia, Z. *Polym. Chem.* **2016**, 7, 5589.
- (53) Rajca, A.; Wang, Y.; Boska, M.; Paletta, J. T.; Olankitwanit, A.; Swanson, M. A.; Mitchell, D. G.; Eaton, S. S.; Eaton, G. R.; Rajca, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15724.
- (54) Corvaja, C. *Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, in: Eds.: Brustolon, M., Giamello, E., *Electron Paramagnetic Resonance*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2009**.
- (55) Junk, M. J. N. *Electron Paramagnetic Resonance Theory*, in: Ed.: J. N. Junk, M. *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2012**.
- (56) Capiomont, A.; Chion, B.; Lajzerowicz-Bonneteau, J.; Lemaire, H. *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 2530.
- (57) Chachaty, C.; Mathieu, C.; Mercier, A.; Tordo, P. *Magn. Reson. Chem.* **1998**, 36, 46.
- (58) Neugebauer, F. A.; Fischer, H.; Krieger, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 535.
- (59) Tamura, R.; Suzuki, K.; Uchida, Y.; Noda, Y. *Electron Paramag. Reson.* **2013**, 23, 1.
- (60) Kaszyński, P.; Jasiński, M.; Ciastek, S.; Kapuściński, S.; Gębicki, K. *Arkivoc* **2017**, part ii, 345.
- (61) *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*, Eds.: Szewczyk, A.; Wiśniewski, A.; Puźniak, R.; Szymczak, H.; Wydawnictwo Naukowe PWN SA: Warszawa, **2012**.
- (62) Lorenzo da Ponte; Tutt, C. f. *Introduction*, in: Eds.: Hertz, J. A., Fischer, K. H. *Spin Glasses*; Cambridge University Press: Cambridge, **1991**.
- (63) Bloch, F. *Phys. Rev.* **1946**, 70, 460.

- (64) Uchida, Y.; Suzuki, K.; Tamura, R.; Ikuma, N.; Shimono, S.; Noda, Y.; Yamauchi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9746.
- (65) Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- (66) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- (67) Rams, M. *Foton* **2002**, *78*, 24.
- (68) Kaszyński, P.; Kapuściński, S.; Ciastek-Iskrzycka, S. In *Adv. Heterocycl. Chem.*; Scriven, E. F. V., Ramsden, C. A., Eds.; Academic Press: 2019; Vol. 128, p 263.
- (69) McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
- (70) Yoshizawa, K.; Yamabe, T.; Hoffmann, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *305*, 157.
- (71) Dvolaitzky, M.; Taupin, C.; Poldy, F. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 1469.
- (72) Dvolaitzky, M.; Billard, J.; Poldy, F. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1835.
- (73) Allgaier, J.; Finkelmann, H. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1017.
- (74) Nakatsuji, S.; Mizumoto, M.; Kitamura, K.; Akutsu, H.; Yamada, J.-I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **2001**, *356*, 33.
- (75) An, Z. W.; Zheng, M. Y.; Wei, Y. S.; Li, J. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *557*, 28.
- (76) Yelamaggad, C. V.; Achalkumar, A. S.; Rao, D. S. S.; Nobusawa, M.; Akutsu, H.; Yamada, J.; Nakatsuji, S. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3433.
- (77) Bajzikova, K.; Kohout, M.; Tarábek, J.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Vejpravová, J.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 11540.
- (78) Greve, S.; Vill, V.; Friedrichsen, W. Z. *Naturforsch.* **2002**, *57b*, 677.
- (79) Ikuma, N.; Tamura, R.; Shimono, S.; Kawame, N.; Tamada, O.; Sakai, N.; Yamauchi, J.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3677.
- (80) Tamura, R.; Uchida, Y.; Ikuma, N. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2872.
- (81) Tamura, R.; Uchida, Y.; Suzuki, K. *Magnetic Liquid Crystals*, in: Ed.: Li, Q. *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*; John Wiley & Sons: Chichester, UK, **2012**; Vol. 3.
- (82) Tamura, R.; Uchida, Y.; Suzuki, K. *Magnetic and Electric Properties of Organic Nitroxide Radical Liquid Crystals and Ionic Liquids*, in: Ed.: Kokorin, A. *Nitroxides - Theory, Experiment and Applications*; INTECH, **2012**; Vol. 6.
- (83) Tamura, R. *Unique Ferromagnetic Properties Observed in All-Organic Radical Liquid Crystals*, in: Eds.: Roberts, K. J., Docherty, R., Tamura, R. *Engineering Crystallography: From Molecule to Crystal to Functional Form*; Springer Netherlands: Dordrecht, **2017**.
- (84) Ikuma, N.; Tamura, R.; Shimono, S.; Uchida, Y.; Masaki, K.; Yamauchi, J.; Aoki, Y.; Nohira, H. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 477.

- (85) Ikuma, N.; Uchida, Y.; Tamura, R.; Suzuki, K.; Yamauchi, J.; Aoki, Y.; Nohira, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *509*, 108/[850].
- (86) Takemoto, Y.; Zaytseva, E.; Suzuki, K.; Yoshioka, N.; Takanishi, Y.; Funahashi, M.; Uchida, Y.; Akita, T.; Park, J.; Sato, S.; Clevers, S.; Coquerel, G.; Mazhukin, D. G.; Shimono, S.; Sugiyama, M.; Takahashi, H.; Yamauchi, J.; Tamura, R. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17293.
- (87) Suzuki, K.; Uchida, Y.; Tamura, R.; Noda, Y.; Ikuma, N.; Shimono, S.; Yamauchi, J. *Soft Matter* **2013**, *9*, 4687.
- (88) Kuhn, R.; Trischmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 155.
- (89) Hicks, R. G. *Verdazyls and Related Radicals Containing the Hydrazyl [R2N–NR] Group*, in: Ed.: Hicks, R. G. *Stable Radicals: Fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds*; Wiley&Sons, **2010**.
- (90) Lipunova, G.; G Fedorchenko, T.; N Chupakhin, O. *Russian Chemical Reviews* **2013**, *82*, 701.
- (91) Jasiński, M.; Gerding, J. S.; Jankowiak, A.; Gębicki, K.; Romański, J.; Jastrzębska, K.; Sivaramamoorthy, A.; Mason, K.; Evans, D. H.; Celeda, M.; Kaszyński, P. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7445.
- (92) Le, T.-N.; Trevisan, T.; Lieu, E.; Brook, D. J. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 1125.
- (93) Milcent, R.; Barbier, G.; Capelle, S.; Catteau, J. P. *J. Het. Chem.* **1994**, *31*, 319.
- (94) Neugebauer, F. A.; Fischer, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 724.
- (95) Abe, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011.
- (96) Chandra Mondal, K.; Roy, S.; Roesky, H. W. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1080.
- (97) Shil, S. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118*, e25543.
- (98) Obijalska, E.; Tokarz, P.; Kaszynski, P. *Unpublished results 2*.
- (99) Gallagher, N. M.; Bauer, J. J.; Pink, M.; Rajca, S.; Rajca, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9377.
- (100) Takahashi, Y.; Matsuhashi, R.; Miura, Y.; Yoshioka, N. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7939.
- (101) Gallagher, N.; Zhang, H.; Junghoefer, T.; Giangrisostomi, E.; Ovsyannikov, R.; Pink, M.; Rajca, S.; Casu, M. B.; Rajca, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4764.
- (102) Hu, X.; Zhao, L.; Chen, H.; Ding, Y.; Zheng, Y.-Z.; Miao, M.-s.; Zheng, Y. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 6559.
- (103) Jankowiak, A.; Pocięcha, D.; Szczytko, J.; Monobe, H.; Kaszyński, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2465.
- (104) Jankowiak, A.; Pocięcha, D.; Monobe, H.; Szczytko, J.; Kaszyński, P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7064.

- (105) Ciastek, S.; Jasiński, M.; Kaszyński, P. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 33328.
- (106) Ciastek, S.; Kaszyński, P.; Pocięcha, D.; Jasiński, M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 102343.
- (107) Ciastek-Iskrzycka, S.; Gerding, J.; Kaszyński, P.; Pocięcha, D. *Liq. Cryst.* **2018**, *45*, 1366.
- (108) Kapuściński, S.; Wojciechowska, A.; Urbaniak, K.; Kaszyński, P.; Jasiński, M. *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 1093.
- (109) Jasiński, M.; Szymańska, K.; Gardias, A.; Pocięcha, D.; Monobe, H.; Szczytko, J.; Kaszyński, P. *Chem. Phys. Chem.* **2019**, *20*, 636.

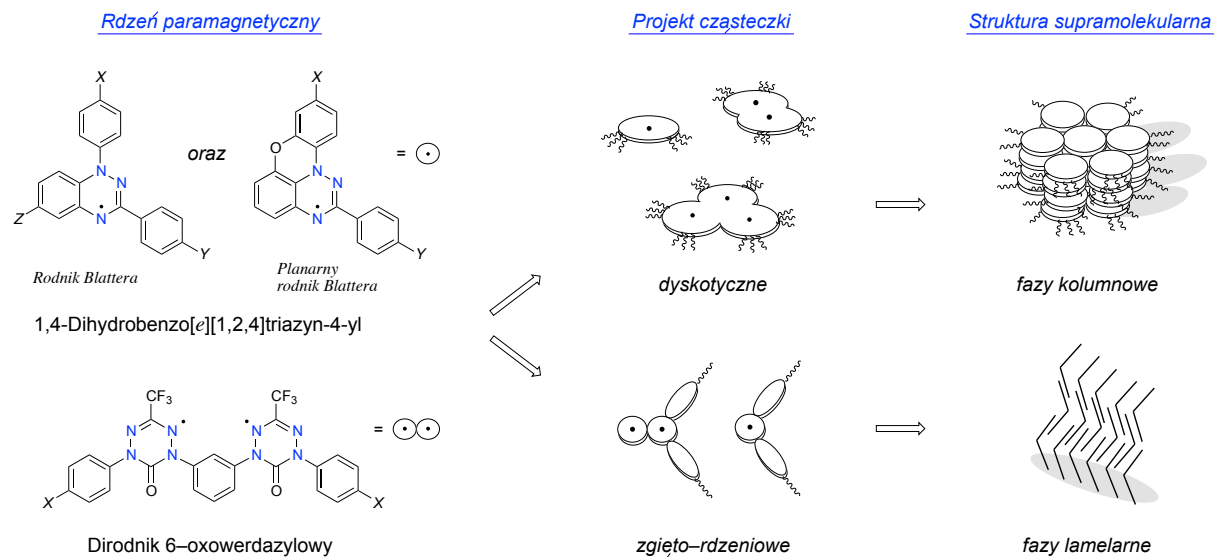
5. Cele i zakres pracy

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej, poświęconej badaniom nad rodnikowymi ciekłymi kryształami, było zaprojektowanie paramagnetycznych molekuł w sposób wymuszający samoorganizowanie się ich w fazy ciekłokrystaliczne, ich synteza oraz badania fizykochemiczne, prowadzące do znalezienia zależności magneto–strukturalnych. W tym kontekście, pierwszym zadaniem było zbadanie wpływu struktury molekularnej na stabilność oraz rodzaj indukowanej fazy ciekłokrystalicznej, a następnie gruntowna analiza oddziaływań magnetycznych wewnątrz fazy.

Jako kluczowy, aktywny element strukturalny, nadający cząsteczce właściwości magnetyczne wybrano π -zdelokalizowany rodnik 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowy.

Nasza hipoteza zakłada, że poprzez właściwy dobór podstawników będzie można uzyskać molekuly o zamierzonych właściwościach magnetycznych i fotoprzewodzących.

Inspiracją do dalszego rozwoju tej klasy mezogennych rodników są bogate doświadczenia Zespołu w obszarze syntezy i badań fizykochemicznych stabilnych ciekłokrystalicznych rodników organicznych. O ile badania nad wpływem struktury molekularnej na właściwości ciekłokrystaliczne rodników werdazyłowych zostały już dość dobrze poznane w Zespole, o tyle prace nad funkcjonalizacją rodnika 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowego do materiałów LC są na wczesnym etapie rozwoju. Jednakże, pionierskie prace nad dyskotycznymi pochodnymi 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu wykazały silne i różnorodne rodzaje międzymolekularnych oddziaływań magnetycznych indukowanych w fazach kolumnowych. To fascynujące odkrycie przyczyniło się do wzrostu zainteresowania tymi materiałami i zaprojektowania innych anizometrycznych molekuł, których kształt mógłby wymusić bliższy kontakt rdzeni paramagnetycznych, skutkujący jeszcze silniejszymi oddziaływaniami wymiany spinowej. W tym kontekście, do szczególnie ciekawych wyzwań i celów niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie rodników ciekłokrystalicznych o architekturze zgięto-rdzeniowej, zdolnych wykazywać wysoce uporządkowane, chiralne fazy bananowe, oraz dyskopodobne zawierające w swoim rdzeniu więcej niż jedno centrum paramagnetyczne (birodniki i trirodniki). Te ostatnie są nieznane w literaturze.



Rycina 5.1. Cele i zakres pracy obejmujący wykorzystanie stabilnych rodników organicznych do samoorganizujących się magnetycznych materiałów ciekłokrystalicznych.

Następnym ważnym zadaniem, mającym na celu dalszy rozwój stopnia zaawansowania struktur verdazyłowych materiałów LC, była synteza sprzężonych dirodników 6-oksowerdazyłowych o architekturze zgięto-rdzeniowej. Ideą tego projektu było zwiększenie zdelokalizowanego układu π -elektronowego dla usprawnienia transportu foto-generowanych ładunków, oraz wytworzenie silnych oddziaływań magnetycznych poprzez zastosowanie rdzeni dirodnikowych w stanie trypletowym w układach ciekłokrystalicznych.

6. Omówienie wyników badań własnych

W poprzednich rozdziałach omówiono historię rozwoju ciekłokrystalicznych rodników heterocyklicznych,¹ której początki opierały się na funkcjonalizacji zlokalizowanych rodników aminoksylowych (nitroksylowych). Ze względu na budowę strukturalną otrzymanych prototypowych mezogenów, zastosowanie rodników aminoksylowych ograniczało się do znaczników spinowych oraz jako polarne i chiralne elementy struktury. Dalszy kierunek rozwoju inżynierii strukturalnej rodnikowych ciekłych kryształów koncentrował się już na wbudowaniu heterocyklicznego rodnika do centralnego, sztywnego rdzenia molekuly. Cel ten osiągnięto przy użyciu rodnika proksylu, który pozwolił na wykorzystanie jego anizotropii paramagnetycznej i dielektrycznej do szczegółowych badań struktur supramolekularnych.

Obecnie, kierunek rozwoju paramagnetycznych ciekłych kryształów kładzie nacisk na efektywne wykorzystanie właściwości magnetycznych rodnika w organicznych materiałach półprzewodzących. W tym kontekście, uwagę skierowano na superstabilne π -zdelokalizowane rodniki 6-oksowerdazyłowe² i 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazynylowe,³⁻⁶ o niskich energiach wzbudzenia, odwracalnych procesach red-oks, właściwościach fotoprzewodzących oraz strukturalnie kontrolowanych oddziaływaniach wymiany spinowej. Niniejszy rozdział, stanowiący rdzeń przedstawionej Rozprawy Doktorskiej, obejmuje najnowsze osiągnięcia w obszarze paramagnetycznych materiałów ciekłokrystalicznych opartych na tych dwóch π -zdelokalizowanych rodnikach heterocyklicznych. Szczególną uwagę skierowano na otrzymanie mezogennych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu, których budowa mogłaby wymuszać silne oddziaływania międzymolekularne. Do szeregu pochodnych o anizotropowych kształtach wykorzystujących heterocykliczne rdzenie rodnikowe, dołączono nowej klasy rdzeń oparte na dirodniku 6-oksowerdazyłowym, który posłużył do otrzymania molekuł o architekturze zgięto-rdzeniowej.

6.1. Mezogeny oparte na rodniku 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowym

Jak wspomniano, dostępne pozycje podstawienia stosunkowo płaskiej i sztywnej struktury heterocykla 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu sprzyjają projektowaniu struktur o anizotropowych kształtach, przede wszystkim o architekturach dyskopodobnych^{3,5,6} oraz zgięto-rdzeniowych.⁴ W pierwszych dyskotycznych pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu,³ otrzymanych w Zespole prof. Kaszyńskiego, zaobserwowano enantiotropowe fazy kolumnowe (Col_h) poniżej 100 °C, natomiast analiza pomiarów magnetycznych SQUID wykazała silne i zróżnicowane międzymolekularne oddziaływania wymiany (ferromagnetyczne oraz antyferromagnetyczne).

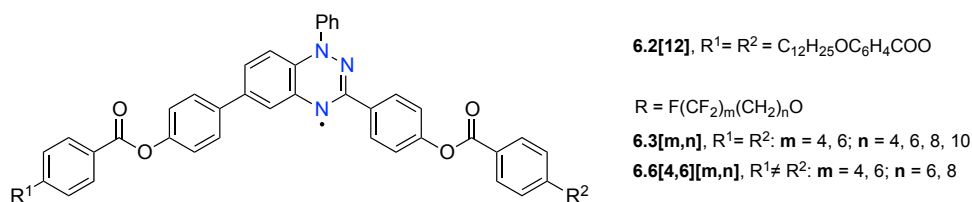
Logicznym rozwinięciem zagadnień dotyczących nowo poznanej klasy paramagnetycznych ciekłych kryształów opartych na rodniku 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowym są badania nad innymi anizotropowymi strukturami molekuł. Niniejszy podrozdział opisuje syntezę oraz właściwości fizykochemiczne nowej klasy ciekłych kryształów o budowie zgięto-rdzeniowej,⁴ półdyskotycznej⁶ oraz superdyskotycznej zawierającej rdzenie polirodnikowe. Synteza oraz badania właściwości ciekłokrystalicznych otrzymanych mezogenów takie jak optyczne (POM), termiczne (DSC, czystych substancji oraz mieszanin dwuskładnikowych), oraz spektroskopowe (VT-EPR w ciele stałym oraz w roztworze, UV-vis), zostały wykonane i zinterpretowane przez autora niniejszej rozprawy doktorskiej. Część związków została otrzymana przez współpracownika zespołu prof. UŁ dr hab. Marcina Jasińskiego (Uniwersytet Łódzki), natomiast pomiary rentgenograficzne (proszkowy XRD) i magnetyczne (SQUID) zostały wykonane na Uniwersytecie Warszawskim przy udziale innych stałych współpracowników Zespołu: dr hab. Damiana Pocięchę oraz dr hab. Jacka Szczytko. Właściwości fotoprzewodzące wybranych mezogenów zostały zbadane w jednostce naukowej AIST w Japoni przez dr Hirosato Monobe. Obliczenia kwantowo-mechaniczne zostały wykonane przez promotora tej pracy doktorskiej prof. dr hab. inż. Piotra Kaszyńskiego. Szczegóły dotyczące wkładu pracy współautorów publikacji, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, zestawiono w Rozdziale 9. Oświadczenia współautorów.

6.1.1. Mezogeny zgięto-rdzeniowe

W poszukiwaniu bardziej zorganizowanych paramagnetycznych faz ciekłokrystalicznych indukowanych przez pochodne 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu, skierowano uwagę na molekuly zgięto-rdzeniowe, które często tworzą uporządkowane fazy bananowe o takich interesujących właściwościach jak supramolekularna chiralność oraz przełączanie elektrooptyczne. Indukcja wysoce uporządkowanych faz w materiałach otwarto-powłokowych, takich jak rodniki organiczne, mogłaby skutkować bliskim kontaktem rdzeni rodnikowych w fazie LC prowadząc do silnych oddziaływań wymiany spinowej oraz fotoprzewodnictwa. Poniżej omówiono dwa typy struktur zgięto-rdzeniowych różniących się kierunkiem podstawienia „ramion” oraz geometrią rdzenia w pochodnych rodnika Blattera.

6.1.1.1. Pochodne oparte na 3,6-dipodstawionym rodniku Blattera⁴

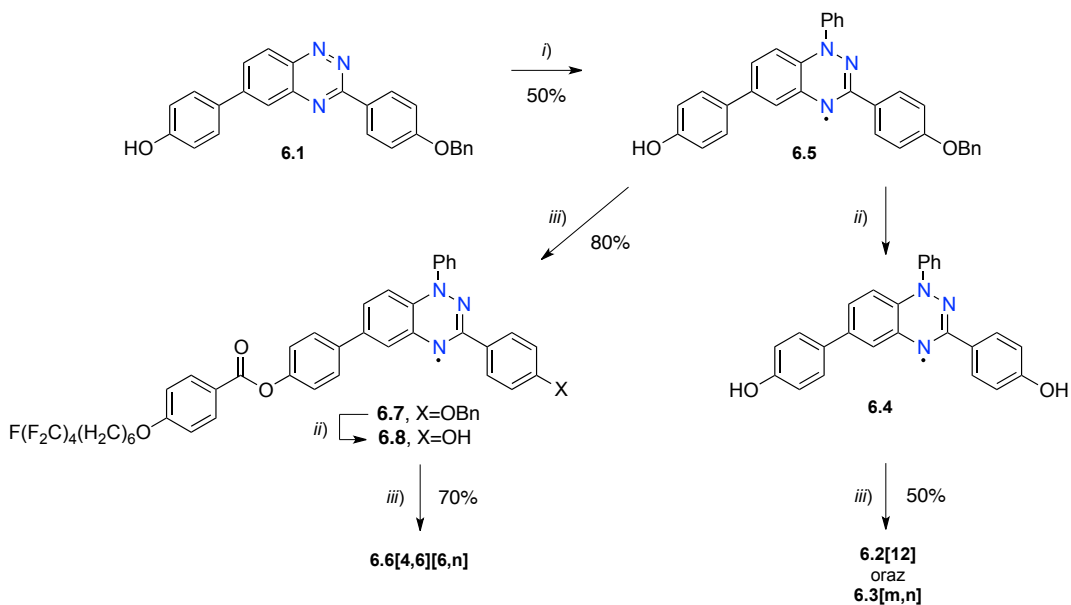
Jednym z trzech możliwych wariantów uzyskania struktury zgieto-rdzeniowej opartej na rodniku Blattera jest podstawienie heterocykla w pozycjach C(3) i C(6) fragmentami prętopodobnymi tzw. „ramionami”. W tym kontekście, otrzymano serię pochodnych zawierających częściowo fluorowane łańcuchy alkoksylowe oraz pochodną niefluorowaną, a także zbadano ich właściwości termiczne, optyczne oraz spektroskopowe (VT EPR czystej substancji).



Rycina 6.1. Zgieto-rdzeniowe pochodne rodnika 1-fenylbenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu.

Synteza

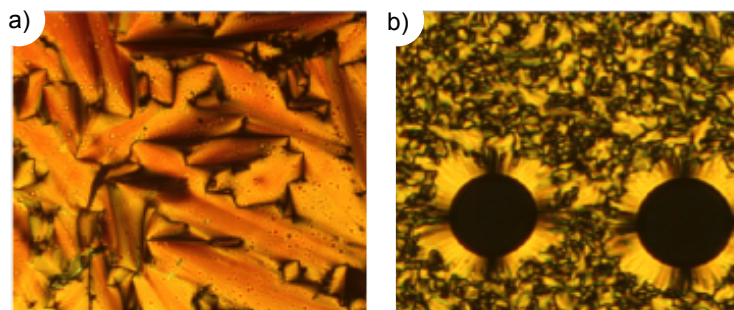
Skuteczną metodą syntezy rodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych, pozwalającą na łatwą funkcjonalizację pierścienia heterocykla z dobrymi wydajnościami jest azafilowa addycja arylolitu do odpowiedniej benzo[e][1,2,4]triazyny opracowana w Zespole prof. Kaszyńskiego.⁷ W oparciu o wcześniej przedstawioną metodę syntezy 3,6-diarylo-podstawionych benzo[e][1,2,4]triazyn (Schemat 4.1), pochodną **6.1** otrzymano w wyniku reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura 6-bromo-3-(4-benzyloksi)fenylbenzo[e][1,2,4]triazyny z kwasem *p*-hydroksyfenylborynowym w obecności katalizatora palladowego. Finalne symetrycznie podstawione w pozycjach C(3) i C(6) rodniki **6.2[12]** i **6.3[m,n]** otrzymano w reakcji estryfikacji bisfenolu **6.4** odpowiednimi 4-podstawionymi chlorkami benzoilu z dobrymi wydajnościami całkowitymi. Bisfenol **6.4** jest łatwo dostępny w wyniku addycji fenylolitu do monobenzylowanej pochodnej triazyny **6.1** po następczym usunięciu grupy benzylowej z pochodnej rodnika **6.5** w warunkach katalitycznego uwodornienia. Podobną strategię zastosowano dla pochodnych **6.6[4,6][m,n]** zawierających niesymetrycznie podstawione ramiona. W tym przypadku docelowe związki otrzymano na drodze transformacji grup funkcyjnych obejmujących kolejno estryfikację monofenolu **6.5** 4-podstawionym chlorkiem benzoilu uzyskując pochodną **6.7**, deprotekcję grupy hydroksylowej, prowadzącą do odpowiedniego fenolu **6.8** oraz kolejną estryfikację innym chlorkiem kwasowym, pochodnej kwasu benzoowego.



Schemat 6.1. Synteza zgięto-rdzeniowych pochodnych 1-fenyloldihydrobenzo[*e*][1,2,4]-triazyn-4-ylu. Warunki reakcji: (i) 1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, THF oraz 2. Powietrze, ~50%. (ii) 1. Pd/C, H_2 50 psi, 16 h oraz 2. Powietrze, 20 min. Wydajność ilościowa. (iii) chlorek kwasowy, DMAP, suchy CH_2Cl_2 , temp. pokojowa, 2 h, ~50%.

Właściwości ciekłokrystaliczne

Spośród szeregu symetrycznie oraz niesymetrycznie podstawionych fluorowanych pochodnych, tylko te zawierające fragment perfluoroheksylowy (C_6F_{13}) w pozycji terminalnej łańcucha wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne. Analiza termiczna mezogennych materiałów pokazała, iż wszystkie symetryczne pochodne klarują powyżej $150\text{ }^\circ\text{C}$, natomiast skrócenie jednego z ramion w **6.3[6,8]** prowadzi do obniżenia temperatury izotropizacji (do $116\text{ }^\circ\text{C}$) z zachowaniem enantiotropowego charakteru fazy w pochodnej **6.6[4,6][6,8]**. Pomiary rentgenograficzne oraz analiza optyczna wskazały na charakter fazy smektycznej A, z typową dla niej teksturą optyczną (Ryc. 6.2).



Rycina 6.2. Tekstury fazy SmA dla: (a) związku **6.3[6,6]** oraz (b) **6.6[4,6][6,8]**.

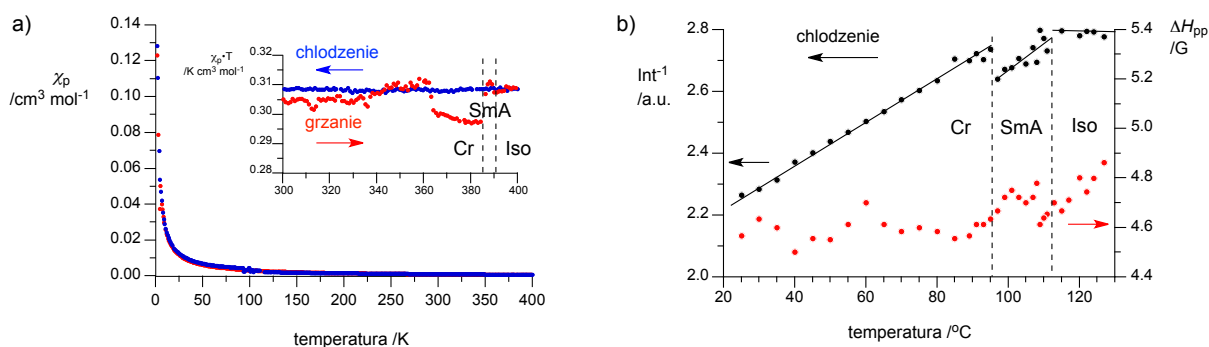
W przypadku symetrycznie podstawionej pochodnej **6.2[12]**, zawierającej terminalny łańcuch dodecyloksylowy oraz dwie estrowe grupy łączące w „ramieniu”, stwierdzono brak właściwości ciekłokrystalicznych. Co ciekawe, analiza termiczna DSC wykazała rzadko obserwowane przejście fazowe drugiego rodzaju izotrop-izotrop (I-I'). Z podobnym zjawiskiem nasz Zespół spotkał się już wcześniej, w badaniach nad zgięto-rdzeniowymi pochodnymi 6-oksowerdazyli.⁸

Właściwości magnetyczne

Badania właściwości magnetycznych zostały przeprowadzone tylko dla najniższej klarującej pochodnej **6.6[4,6][6,8]** z powodu ograniczeń temperaturowych aparatury SQUID, której limit wynosi 400 K (127 °C). Analiza pomiarów podatności magnetycznej przy użyciu magnetometrii SQUID wykazała niemal idealny charakter paramagnetyczny materiału ze słabymi międzymolekularnymi oddziaływaniami spinowymi w fazie SmA. Dodatkowo, właściwości magnetyczne próbki zanalizowano przeprowadzając temperaturowy pomiar EPR (VT-EPR) dla czystego związku. Również w tym przypadku wykazano paramagnetyczny charakter materiału zgodny z prawem Curie (Ryc. 6.3).

Szczegółowe wyniki badań termicznych, rentgenograficznych oraz magnetycznych nad pierwszymi zgięto-rdzeniowymi mezogenami opartymi na rodniku 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowym zamieszczono w dołączonej publikacji:

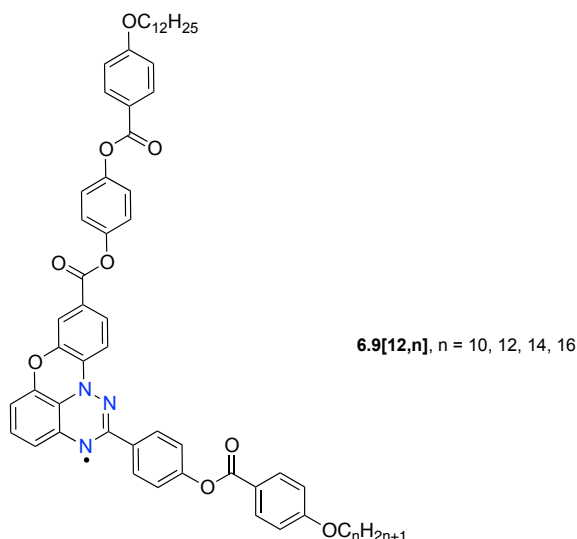
Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]-triazin-4-yl, S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pocięcha, M. Jasiński, J. Szczytko, P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 3079–3088.



Rycina 6.3. Pomiary magnetyczne dla pochodnej **6.6[4,6][6,8]**. (a) podatności paramagnetycznej wykonanej techniką SQUID oraz (b) intensywności i szerokości połówkowej sygnału EPR dla czystego związku przy użyciu spektroskopii VT EPR.

6.1.1.2. Pochodne oparte na 2,9-dipodstawionym płaskim rodniku Blattera

Kolejną możliwością uzyskania anizometrycznych molekuł o architekturze zgięto-rdzeniowej opartej na rodniku Blattera jest ulokowanie prętopodobnych fragmentów w pozycjach N(1) i C(3) heterocykla. Prace zorientowane na indukcję faz ciekłokrystalicznych w pochodnych sfunkcjonalizowanych w pozycjach N(1) i C(3) były prowadzone w Zespole już kilka lat wcześniej, jednak bez oczekiwanych rezultatów.⁹ Powodem braku mezogenności w ówczesnych pochodnych było prawdopodobnie niedopasowanie strukturalne wynikające z efektów konformacyjnych rdzenia, tj. znacznego skręcenia podstawnika (duży kąt torsyjny $\theta \approx 40^\circ$) znajdującego się na atomie azotu. Tymczasem, ostatnie postępy syntetyczne w obszarze chemii rodników 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]-triazyn-4-ylowych dokonane w Zespole prof. Kaszyńskiego, pozwoliły na otrzymanie planarnych analogów rodnika Blattera^{10,11} w wyniku eliminacji zawady sterycznej między atomami wodoru w pozycjach C(8)–H a C(*orto*)–H. Cel ten osiągnięto poprzez zastosowanie połączenia eterowego pomiędzy tymi pozycjami, prowadząc do planarności i zwiększonej sztywności całego układu. Następnie rodnik ten wykorzystano do projektowania materiałów ciekłokrystalicznych o strukturze przedstawionej na Ryc. 6.4.



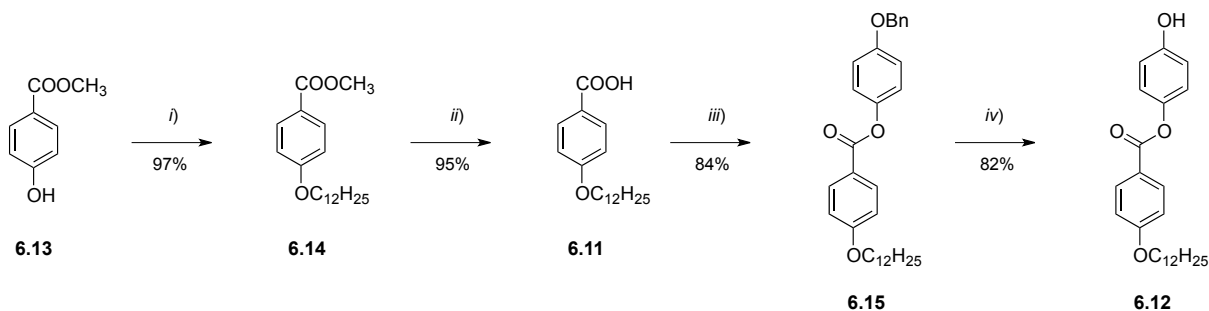
Rycina 6.4. Struktura zgięto-rdzeniowych mezogenów opartych na planarnym rodniku Blattera.

Pierwsze tego typu pochodne zostały otrzymane przez dr. K. I. Shivakumar'a (współpracownika Zespołu), jednakże, badania magnetyczne SQUID otrzymanych przez niego materiałów wykazały obecność ferromagnetycznych zanieczyszczeń, wynikające najprawdopodobniej z obecności jonów manganu. Źródłem tego zanieczyszczenia mogły być pochodne kwasu

4-alkoksybenzoesowego otrzymane poprzez utlenienie odpowiedniego aldehydu nadmanganianem potasu (KMnO_4). Dlatego moim zadaniem w tym projekcie, była synteza „ramion”, tj. kwasu 4-dodecyloksybenzoesowego oraz 4-dodecyloksybenzoesanu 4-hydroksyfenylu (Schemat 6.2) z użyciem metod wolnych od paramagnetycznych reagentów oraz otrzymanie docelowego rodnika o architekturze zgięto-rdzeniowej **6.9**[12,12], wychodząc z pochodnej **6.10** sfunkcjonalizowanej grupą karboksylową w pozycji C(9) (Schemat 6.3). Właściwości termiczne docelowego materiału zbadano przy użyciu kalorymetru DSC, potwierdzając czystość i ciekłokrystaliczny charakter związku. Wartości temperatur oraz entalpii przejść fazowych dla powtórnie otrzymanego związku były zbieżne z tymi, uzyskanymi przez dr. Shivakumar’a dla ferromagnetycznie zanieczyszczonego materiału. Następnie, zbadano właściwości magnetyczne otrzymanego mezogenu techniką temperaturowej spektroskopii EPR (VT EPR) w całym zakresie temperaturowym przemian fazowych.

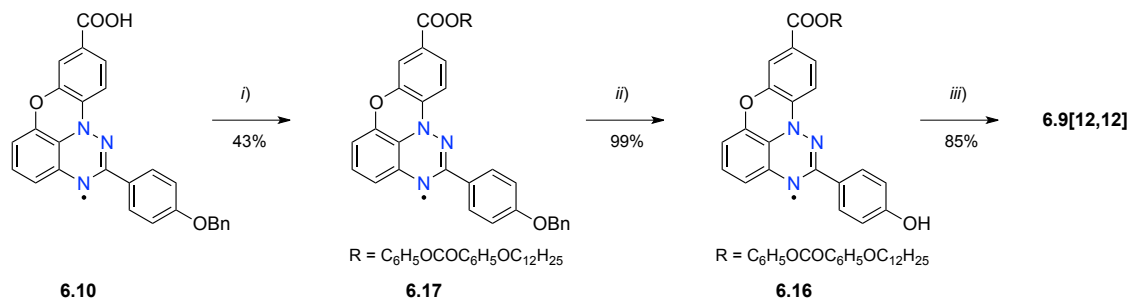
Synteza

Kwas *p*-dodecyloksybenzoesowy (**6.11**) oraz jego ester 4-hydroksyfenylowy **6.12** otrzymano zgodnie z ogólnymi, literaturowymi procedurami z zakresu podstawowej preparatyki organicznej.¹² Ciąg transformacji grup funkcyjnych, przedstawiony na Schemacie 6.2, obejmuje kolejno *O*-alkilowanie 4-hydroksybenzoesanu metylu **6.13** bromkiem dodecyłu, hydrolizę zasadową estru **6.14** do odpowiedniej pochodnej kwasu benzoesowego **6.11**, estryfikację 4-benzyluksyfenolu chlorkiem kwasu 4-dodecyloksybenzoesowego oraz usunięcie grupy benzylowej z pochodnej **6.15**, w warunkach katalitycznego uwodornienia.



Schemat 6.2. Synteza „ramion”: kwasu 4-dodecyloksybenzoesowego (**6.11**) oraz 4-dodecyloksybenzoesanu 4-hydroksyfenylu (**6.12**). *Warunki reakcji:* (i) 1-bromododekan, K_2CO_3 , MeCN, temp. wrzenia, 24 h, ~97%. (ii) 1. 10M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$, EtOH/THF, 2. $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, ~95%. (iii) 1. SOCl_2 , DMF, CH_2Cl_2 , argon, temp. pokojowa, 16 h, 2. 4-benzyluksyfenol, Et_3N , CH_2Cl_2 , 0 °C, argon, 5 h, 3. 4% $\text{KOH}_{(\text{aq})}$, ~84%. (iv) 10% Pd/C, EtOH/THF, H_2 p = 55 psi, 16 h, ~82%.

Zgodnie ze Schematem 6.3 otrzymano pochodną **6.9**[12,12], korzystając z wcześniej opracowanych metod transformacji grup funkcyjnych, takich jak reakcje estryfikacji pochodnej **6.10** oraz **6.16**, z użyciem odczynnika sprzęgającego DCC oraz katalityczne uwodornienie pochodnych eterów benzytowych **6.17**.⁹



Schemat 6.3. Synteza zgięto-rdzeniowego mezogenu **6.9**[12,12] opartego na planarnym rodniku Blattera. *Warunki reakcji:* (i) $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ (**6.12**), DCC, DMAP, DMAP•HCl, suchy CH_2Cl_2 , 0 °C do temp. pokojowej, 16 h, ~43%. (ii) Pd/C, H_2 , 1 atm, THF/EtOH, wydajność ilościowa. (iii) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (**6.11**), DCC, DMAP, DMAP•HCl, suchy CH_2Cl_2 , 0 °C do temp. pokojowej, 16 h, ~85%.

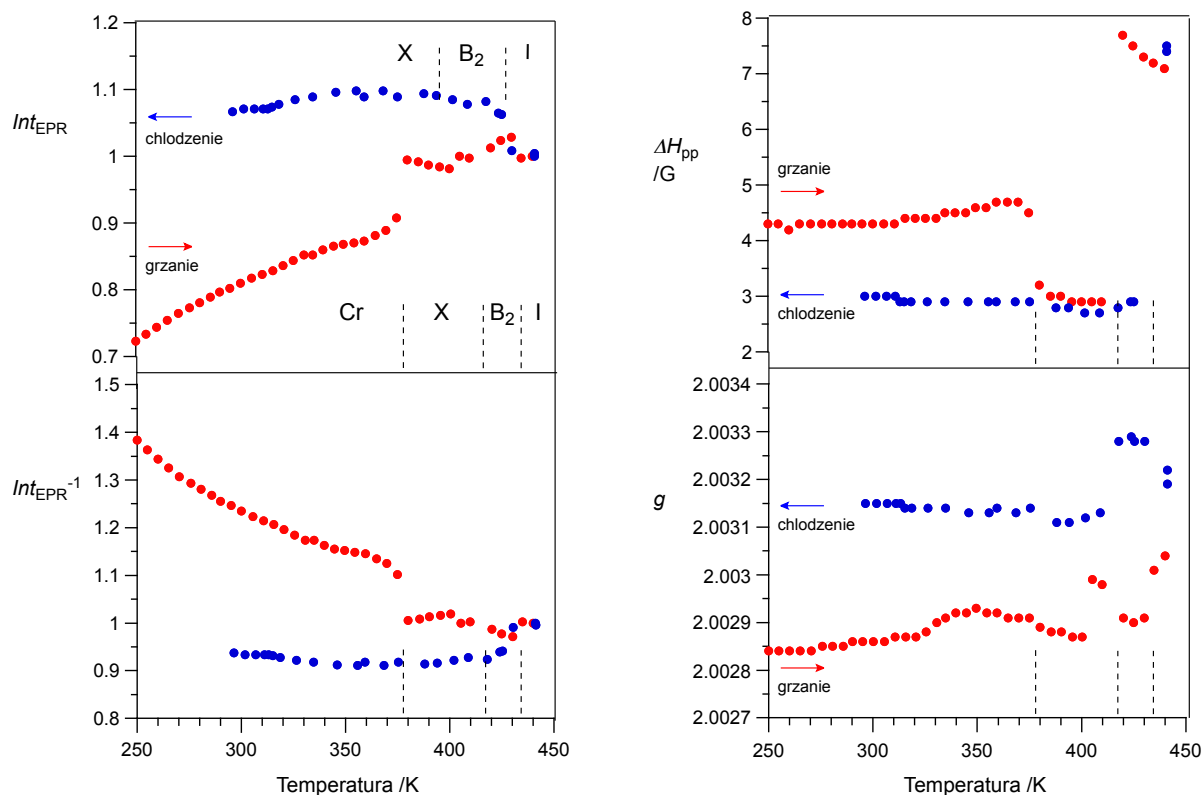
Właściwości fizykochemiczne mezogenów

Analiza termiczna i optyczna zgięto-rdzeniowych pochodnych płaskiego rodnika Blattera wykazała charakter ciekłokrystaliczny związków, klarujących poniżej 165 °C. Badania rentgenograficzne oraz elektrooptyczne wykonane na Uniwersytecie Warszawskim przez dr hab. Damiana Pocięchę potwierdziły charakter mezomorficzny i wykazały obecność fazy bananowej B₂ o zdolnościach przełączania elektrooptycznego. Analiza wyników pomiarów magnetycznych SQUID (2 – 400 K), wykonana przez dr. hab. Jacka Szczytko, dla otrzymanej pochodnej **6.9**[12,12], wykazała silne antyferromagnetyczne oddziaływania wymiany spinowej w fazie X, które były zbieżne z wynikami badań spektroskopowych EPR czystego związku. Pochodna **6.9**[12,12], wykazuje także właściwości fotoprzewodzące, co potwierdzono w pomiarach wykonanych przez dr. H. Monobe (AIST, Japonia). Szczegóły, dotyczące wspomnianych badań oraz innych, takich jak UV-vis, elektrochemia oraz EPR w roztworze, wykonanych przez dr. Shivakumar’a zawarto w przygotowywanej publikacji,¹³ pt. „Photoconductive planar Blatter radical-based bent-core mesogens exhibiting strong spin-spin exchange interactions”.

Właściwości magnetyczne

Spektroskopia VT EPR: Analiza temperaturowego pomiaru EPR związku **6.9[12,12]** wykazała zmiany w parametrach g , ΔH_{dp} oraz Int_{EPR} zarówno podczas grzania, jak i chłodzenia próbki (Rycina

6.5). Zmiany te pokrywały się z temperaturami przejść fazowych, uzyskanych w pomiarach termicznych skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Podczas ogrzewania próbki można rozpoznać cztery wyraźne przedziały temperaturowe, różniące się intensywnością sygnału EPR (Int_{EPR}), proporcjonalną do ilości spinów i podatności paramagnetycznej: 250–375 (Cr), 376–418 (faza X), 419–433 (faza B₂), 434–443 (izotrop). W całym przedziale temperaturowym fazy krystalicznej intensywność sygnału stopniowo rośnie, po czym następuje nagły skok intensywności o ok. 10 % w fazie X. Dalsze ogrzewanie materiału w fazie X utrzymuje intensywność średnio na tym samym poziomie, następnie po przejściu do fazy bananowej intensywność zaczyna znowu rosnąć aż do temperatury izotropizacji, przy której intensywność Int_{EPR} spada o ok. 3%. Podczas chłodzenia próbki następuje ponowny skok intensywności o ok. 7% podczas przejścia z fazy izotropowej do fazy B₂, przy czym dalsze ochładzanie materiału skutkuje tylko niewielkimi zmianami w intensywności sygnału w fazie X. Faza X prawdopodobnie ulega zeszkleniu aniżeli krystalizacji, gdyż nie widać znaczących zmian w intensywności sygnału EPR, a także przejść fazowych na termogramie DSC.



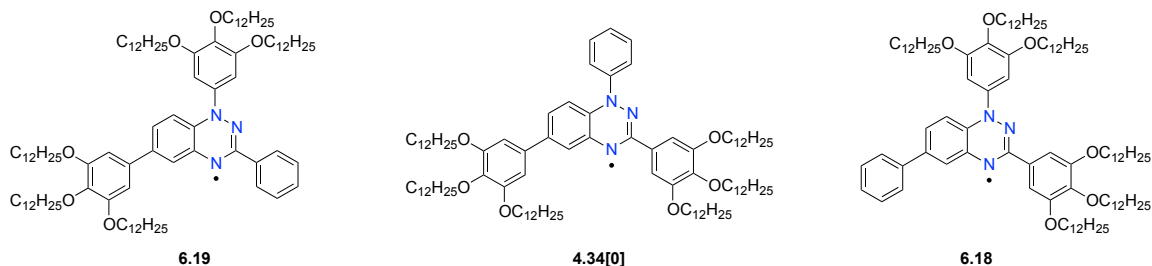
Rycina 6.5. Temperaturowa zależność parametrów EPR uzyskanych techniką VT EPR dla mezogenu **6.9**[12,12]: Int_{EPR} – względna intensywność sygnału otrzymana przez podwójną integrację sygnału EPR, proporcjonalna do podatności paramagnetycznej χ_{para} . $Int_{EPR} = Int / Int_{440}$. Int_{EPR}^{-1} – odwrotność Int_{EPR} , ΔH_{pp} – szerokość połówkowa sygnału EPR, oraz g – wartość g .

Podobne gwałtowne zmiany, pokrywające się z przejściami fazowymi można zaobserwować w wartościach połówkowej szerokości sygnału EPR (ΔH_{pp} , peak-to-peak halfwidth) opisujące rodzaj oddziaływań spinowych. I tak, podczas grzania szerokość połówkowa sygnału utrzymuje się na stałym poziomie ok. 4.5 gausów, następnie zawęża się do ok. 3 G w fazie X, po czym nagle poszerza się w fazie B2 do ok. 7.5 G i stopniowo maleje w trakcie dalszego grzania aż do osiągnięcia temperatury klarowania. Z kolei cykl chłodzenia przedstawia gwałtowne zawężenie sygnału o ok. 4.5 G przy przejściu fazowym Iso–B2, które utrzymuje się z delikatnymi wahaniami w trakcie dalszego chłodzenia. Powyższe wyniki badań sugerują silne oddziaływania wymiany spinowej w fazie krystalicznej co jest zgodne z wynikami otrzymanymi przy użyciu SQUID. Dalsze ogrzewanie powoduje kolejny wzrost ilości spinów tym razem wynikający z oddziaływań dipolarnych w fazie bananowej. Podczas chłodzenia następuje wzrost intensywności sygnału EPR i poziom ten utrzymuje się przy dalszym chłodzeniu materiału.

Wyniki badań nad mezogenną zgięto-rdzeniową pochodną płaskiego rodniczka Blattera w postaci sporządzonego manuskryptu są przygotowywane do czasopisma *Chemistry of Materials*.

6.1.2. Izomery półdyskotyczne⁶

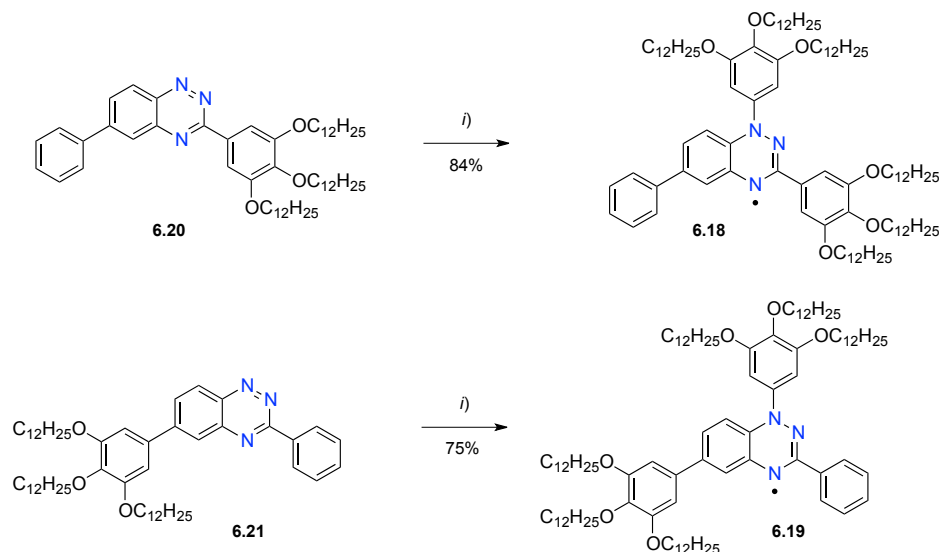
Pionierskie badania nad dyskotycznymi pochodnymi rodniczka 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]-triazyn-4-ylu wykazały, że ze względu na dużą wartość kąta dwuściennego, rozmiar podstawnika ulokowanego w pozycji N(1) centralnego heterocyklu ma istotny wpływ na porządkowanie spinów w fazach skondensowanych.^{3,5} Dlatego szczególnie istotne okazało się zbadanie wpływu efektów konformacyjnych rdzenia heterocyklu na stabilność fazy kolumnowej izomerycznych półdyskotycznych pochodnych związku **4.34[0]**, takich jak pochodne **6.18** i **6.19** wskazanych na Ryc. 6.6. Dla otrzymanych przez prof. Marcina Jasińskiego pochodnych sporządzono dwie serie mieszanin dwuskładnikowych z użyciem wybranych matryc ciekłokrystalicznych (**4.34[0]** oraz **4.34[12]**), które zbadano termicznie, a dla czystych izomerycznych pochodnych wykonano pomiary spektroskopowe UV-vis.



Rycina 6.6. Struktury półdyskotycznych izomerów.

Synteza

Kluczowym etapem syntezy półdyskotycznych izomerów strukturalnych **6.18** i **6.19** była ogólna metoda otrzymywania rodników 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowych polegająca na addycji 3,4,5-tridodecyloksyfenylolitu do macierzystych 3,6-diarylobenzo[*e*][1,2,4]triazyn, odpowiednio **6.20** i **6.21**.

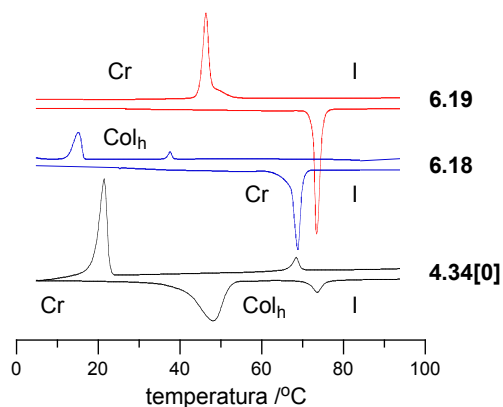


Schemat 6.4. Synteza półdyskotycznych izomerów strukturalnych **6.18** oraz **6.19**. *Warunki reakcji:* (i) 1. THF, 3,4,5-(C₁₂H₂₅)₃C₆H₂Li oraz 2. Powietrze, 16 h, temp. pokojowa, ~75-84%.

Pochodną *N*-fenyłową otrzymano we wcześniejszych pracach Zespołu.³ Benzo[*e*][1,2,4]triazyny typu **6.20** i **6.21** otrzymano w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura odpowiednich kwasów boronowych ze znanymi 6-bromobenzo[*e*][1,2,4]triazynami.³

Właściwości ciekłokrystaliczne

Analiza termiczna czystych pochodnych wykazała znaczące różnice w stabilności fazy kolumnowej pomiędzy izomerami. Podczas, gdy znana pochodna **4.34[0]** (fenyl w pozycji N(1)) indukowała enantiotropową fazę Col_h , tak w pochodnej **6.18** (fenyl w pozycji C(6)) zaobserwowano tylko monotropowy charakter mezofazy oraz destabilizację o ok. 35 K. Co ciekawe, w ostatnim izomerze **6.19**, posiadającym fenyl w pozycji C(3), nie zaobserwowano właściwości ciekłokrystalicznych (Tabela 6.1 oraz Ryc. 6.7). Aby uzyskać pełne porównanie właściwości mezogennych tych izomerów oraz lepszy wgląd w czynniki wpływające na indukcję oraz stabilność mezofazy wyznaczono wirtualne temperatury izotropizacji, $[T_{iso}]$, używając mieszanin dwuskładnikowych sporządzonych dla izomerów w dwóch, wybranych matrycach ciekłokrystalicznych. W pierwszej serii mieszanin, jako matrycę wykorzystano dyskotyczną pochodną **4.34[12]**, natomiast do drugiej serii mieszanin użyto pochodnej **4.34[0]** i domieszkowano ją pozostałymi izomerami **6.18** oraz **6.19**. W obu seriach mieszanin dwuskładnikowych zawartość izomerów (domieszek) w matrycach zawierała się w granicach od 5 do 15% mol.



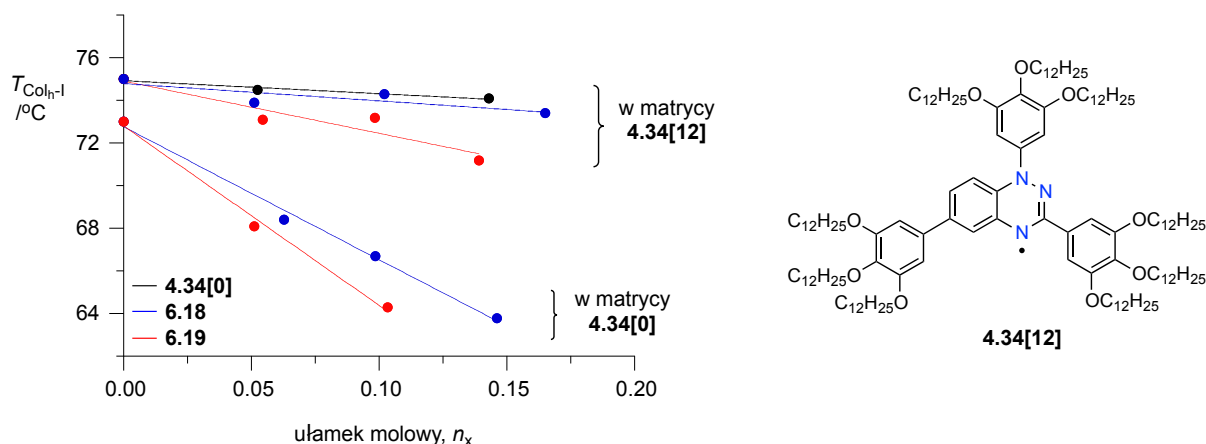
Rycina 6.7. Termogramy DSC dla pochodnych **4.34[0]**, **6.18** oraz **6.19**.

Badania termiczne mieszanin dwuskładnikowych pozwalają, w pierwszej kolejności, określić wpływ domieszki (stabilizujący, destabilizujący) na stabilność fazy ciekłokrystalicznej matrycy, wynikającej ze stopnia uporządkowania komponentów w mieszaninie. Inną zaletą badań mieszanin dwuskładnikowych jest możliwość wyznaczenia wirtualnej temperatury izotropizacji ($[T_{iso}]$), tzn. hipotetycznej wartości temperatury, którą musiałaby posiadać niemezogenna pochodna (lub pochodna o monotropowym charakterze fazy LC) aby indukować enantiotropową fazę ciekłokrystaliczną. Ta temperatura zależy od użytej matrycy.

Tabela 6.1. Właściwości termiczne czystych pochodnych **4.34[0]**, **6.18** i **6.19** oraz porównanie wartości wirtualnych temperatur izotropizacji, otrzymanych z mieszanin dwuskładnikowych.

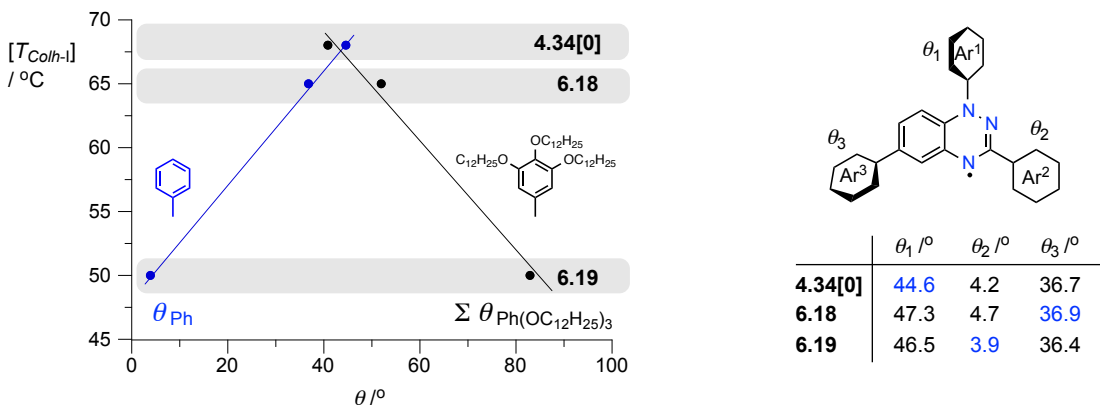
Nr związku	Przejścia fazowe czystych związków $T / ^\circ\text{C}$	Wirtualne przejście [$Col_h \rightarrow I$] $T / ^\circ\text{C}$	
		w 4.34[0]	w 4.34[12]
4.34[0]	Cr 46 Col_h 73 I ^c	–	[68±1]
6.18	Cr 69 (Col_h 38) ^d I	[9±2]	[65±2]
6.19	Cr 73 I	[-13±3]	[50±3]

Analiza wyników pomiarów termicznych obu serii mieszanin dwuskładnikowych wykazała destabilizujący wpływ domieszek na fazę ciekłokrystaliczną matrycy. W obu przypadkach, w badanym zakresie stężeń, destabilizacja fazy kolumnowej matrycy zmieniała się liniowo wraz ze wzrostem zawartości domieszki (Ryc. 6.8). Ekstrapolacja uzyskanych prostych do 100% domieszki (ułamek molowy = 1) pozwoliła na wyznaczenie wirtualnych wartości temperatur przejść fazowych Col_h –Iso, [T_{Col_h-I}] dla czystych substancji. Jest to cenna informacja, szczególnie w kontekście pochodnych nie wykazujących właściwości ciekłokrystalicznych. Wirtualne temperatury izotropizacji [T_{iso}] dla pochodnych **4.34[0]**, **6.18** oraz **6.19** otrzymanych dla pierwszej serii (z matrycą **4.34[12]**) wynosiły odpowiednio ok. 68, 65 i 50 °C, natomiast dla pochodnych **6.18** i **6.19** w matrycy **4.34[0]**, odpowiednio 9 i -13 °C. W tym miejscu, należy zwrócić uwagę na fakt, że wirtualne temperatury izotropizacji dla czystych substancji zazwyczaj różnią się od temperatur rzeczywistych, gdyż zależą od doboru matrycy użytej do sporządzenia mieszaniny (Tabela 6.1). Jednakże, w pierwszej serii mieszanin (z matrycą **4.34[12]**) otrzymana [T_{iso}] (68 °C) dla mezogennej pochodnej **4.34[0]** (enantiotropowa faza kolumnowa) jest porównywalna z jej rzeczywistą temperaturą izotropizacji (73 °C). Ten fakt pozwala przypuszczać, że [T_{iso}] pozostałych izomerów wyznaczona przy użyciu matrycy **4.34[12]**, także zostały trafnie oszacowane.



Rycina 6.8. Wykres zależności temperatur przejść fazowych Colh-Iso dla serii mieszanin dwuskładnikowych izomerów półdysktycznych w wybranych matrycach: **4.34[12]** oraz **4.34[0]**. Najlepiej dopasowane funkcje dla: (a) serii z matrycą **4.34[12]**: $T_{Colh-I} = 75 - 6.67 \cdot n_x$, $r^2 = 0.938$ (**4.34[0]**), $T_{Colh-I} = 75 - 9.732 \cdot n_x$, $r^2 = 0.673$ (**6.18**) oraz $T_{Colh-I} = 75 - 25.301 \cdot n_x$, $r^2 = 0.885$ (**6.19**). (b) serii z matrycą **4.34[0]**: $T_{Colh-I} = 73 - 64.357 \cdot n_x$, $r^2 = 0.992$ (**6.18**) oraz $T_{Colh-I} = 73 - 86.416 \cdot n_x$, $r^2 = 0.993$ (**6.19**).

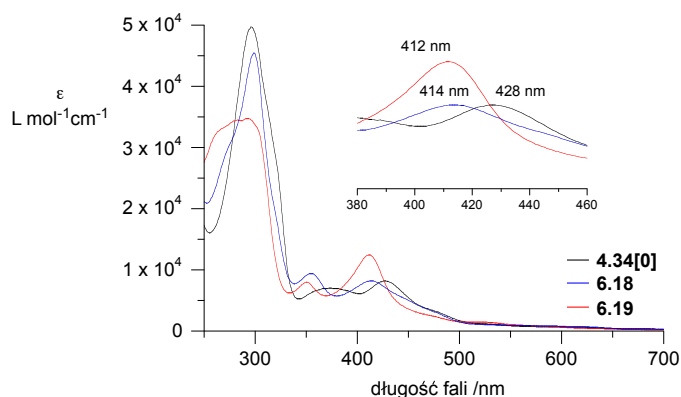
Korelacja wirtualnych temperatur izotropizacji pochodnych **4.34[0]**, **6.18** i **6.19** w matrycy **4.34[12]** z obliczonymi wartościami kątów torsyjnych θ_1 , θ_2 , i θ_3 dla podstawników w pozycjach N(1), C(3) i C(6) wskazuje, że rosnąca stabilność fazy w serii pochodnych zbiega się ze wzrostem kąta skręcenia pierścienia fenyłowego, i z malejącą sumą kątów torsyjnych klinowych podstawników tridodecyloksyfenylowych (Rycina 6.9).



Rycina 6.9. Wykres zależności wirtualnych temperatur izotropizacji $[T_{iso}]$ pochodnych **4.34[0]**, **6.18** i **6.19** uzyskanych z mieszanin dwuskładnikowych w matrycy **4.34[12]**, od kąta torsyjnego pierścienia fenyłu oraz od sumy kątów dużych grup tridodecyloksyfenylowych w izomerach półdysktycznych. Kąty torsyjne wyznaczono przy użyciu obliczeń DFT metodą B3LYP/6-31G(2d,p). Najlepiej dopasowana funkcja dla niebieskiej prostej to: $y_{Ph} = 48.3 + 0.446x$, $R^2 = 0.999$, i dla czarnej prostej: $y_{kliny} = 86.8 - 0.441x$, $R^2 = 0.990$.

Spektroskopia UV-vis

Wszystkie trzy izomery wykazywały typowe dla rodniaka Blattera¹⁴ pasma absorpcji światła UV-vis: najintensywniejszą absorpcję w okolicach 300 nm długości fali, następnie absorpcję o średniej intensywności przy ok. 415 nm oraz pasmo absorpcji o niskiej intensywności w zakresie widzialnym aż do ok. 600 nm.



Rycina 6.10. Pomiary spektroskopowe UV-vis dla izomerycznych pochodnych **4.34[0]**, **6.18** oraz **6.19** w cykloheksanie.

Podsumowując, analiza pomiarów termicznych serii czystych izomerów **4.34[0]**, **6.18** i **6.19** oraz ich mieszanin dwuskładnikowych, skorelowana z obliczeniami DFT sugerują, że efekty konformacyjne rdzenia i właściwości steryczne dużych, „klinowych” podstawników, tworzących obrzeża kolumn, są dominującym czynnikiem wpływającym na stabilność fazy kolumnowej w tej serii. Zatem samoorganizacja cząsteczek w fazie płynnej preferuje koplanarne ułożenie podstawników „klinowych” w stosunku do ich rdzeni. Takie ułożenie, prawdopodobnie powoduje gęstsze „upakowanie” molekuł w fazie ciekłokrystalicznej i stabilizuje fazę kolumnową, pomimo stosunkowo dużej wartości kąta torsyjnego względem pierścienia fenylowego.

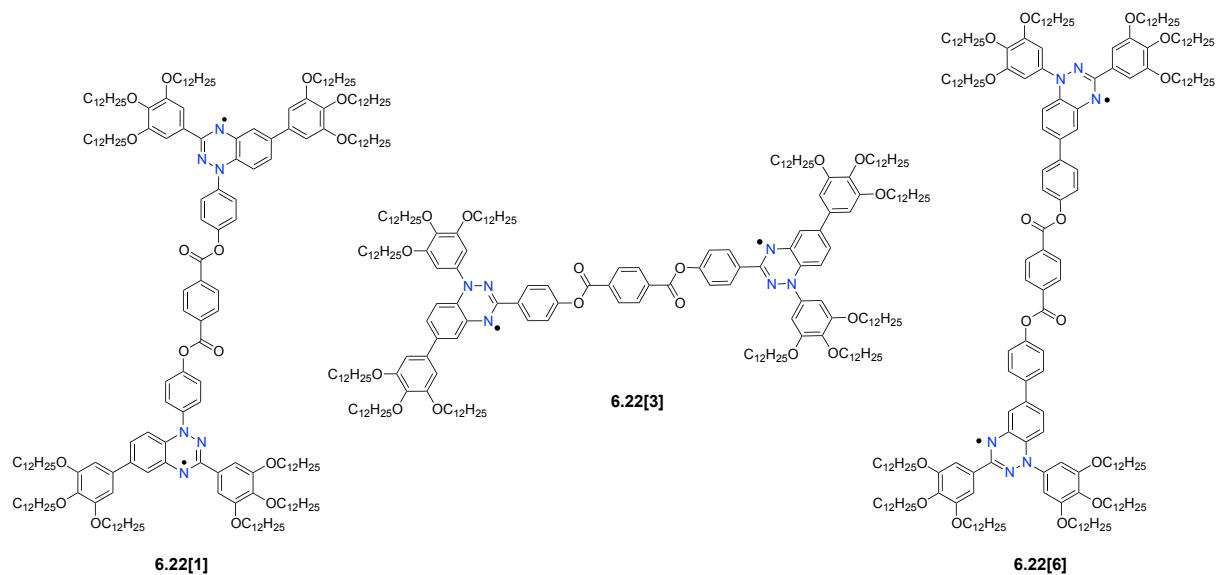
6.1.3. Mezogenne birodniki i trirodniki

Jako kolejne wyzwanie w obszarze inżynierii molekularnej mezogennych 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu wskazano struktury zawierające rozbudowane, birodnikowe oraz trirodnikowe sztywne rdzenie sfunkcjonalizowane łańcuchami alkoksyłowymi, mającymi zapewnić „płynność” materiału. Projekt ten zakładał połączenie dwóch lub trzech rodniaków 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowych odpowiednio przez atom azotu N(1) lub atomy węgla, w pozycjach C(3) i C(6) heterocykła, korelując ich położenia (skręcenie heterocykła) w płaszczyźnie

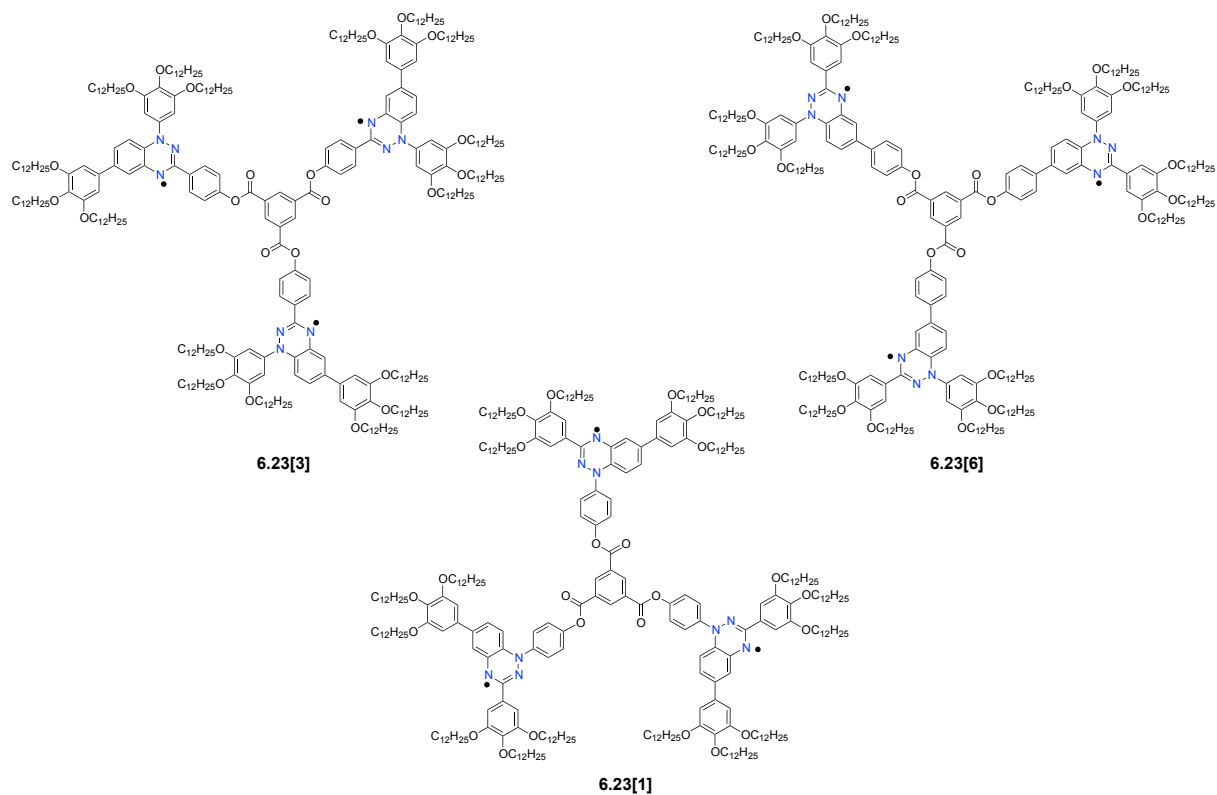
molekuły. Takie zmiany w geometrii molekuły mogą doprowadzić do indukcji innych oddziaływań spinowo-spinowych, wynikających z różnego sposobu nakładania się pierścieni 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych sąsiednich molekuł w fazie ciekłokrystalicznej.

Struktury otrzymanych przeze mnie birodników **6.22[n]** oraz trirodników **6.23[n]** przedstawiono odpowiednio na Ryc. 6.11 i 6.12. Jako typowy podstawnik alkoksylowy wykorzystywany w materiałach ciekłokrystalicznych wybrano grupę dodecyloksylową ($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$). Takie samoorganizujące układy, zawierające rdzenie polirodnikowe oparte na π -zdelokalizowanych rodnikach są dotychczas nieznane w literaturze naukowej.

Synteza zaprojektowanych związków opiera się na wykorzystaniu półdyskotycznych izomerów strukturalnych **6.25[1]**, **6.25[3]** i **6.25[6]** zawierających grupę 4-hydroksyfenylową odpowiednio w pozycjach N(1), C(3) i C(6), (zamiast fenylowej w pochodnych **4.34[0]**, **6.18** i **6.19** omówionych w poprzednim podrozdziale) oraz chlorków kwasów di- i trikarboksylowych. Pochodne **6.22[n]** oraz **6.23[n]** otrzymano w wyniku debenzylowania odpowiednich pochodnych **6.24[n]** i następniej estryfikacji otrzymanych fenoli **6.25[n]** chlorkami kwasów tereftalowego i benzeno-1,3,5-trikarboksylowego. Wszystkie pochodne w serii **6.22[n]** i **6.23[n]**, oprócz **6.23[1]** zostały przeze mnie otrzymane i zbadane termicznie i optycznie. Pochodną **6.23[1]** otrzymał prof. Marcin Jasiński. Fotomikrografie tekstur faz ciekłokrystalicznych wykonano przy użyciu optycznego mikroskopu polaryzacyjnego na Uniwersytecie Warszawskim w Zespole prof. Ewy Góreckiej. Związki wykazujące mezomorfizm zbadano przy użyciu spektroskopii VT EPR (Spektrometr EMX nano) w całym zakresie temperaturowym przemian fazowych. Typy faz ciekłokrystalicznych indukowanych przez mezogeny **6.22[n]** i **6.23[1]** zidentyfikował dr hab. Damian Pociecha (UW) na podstawie pomiarów rentgenograficznych (dyfrakcja proszkowa).



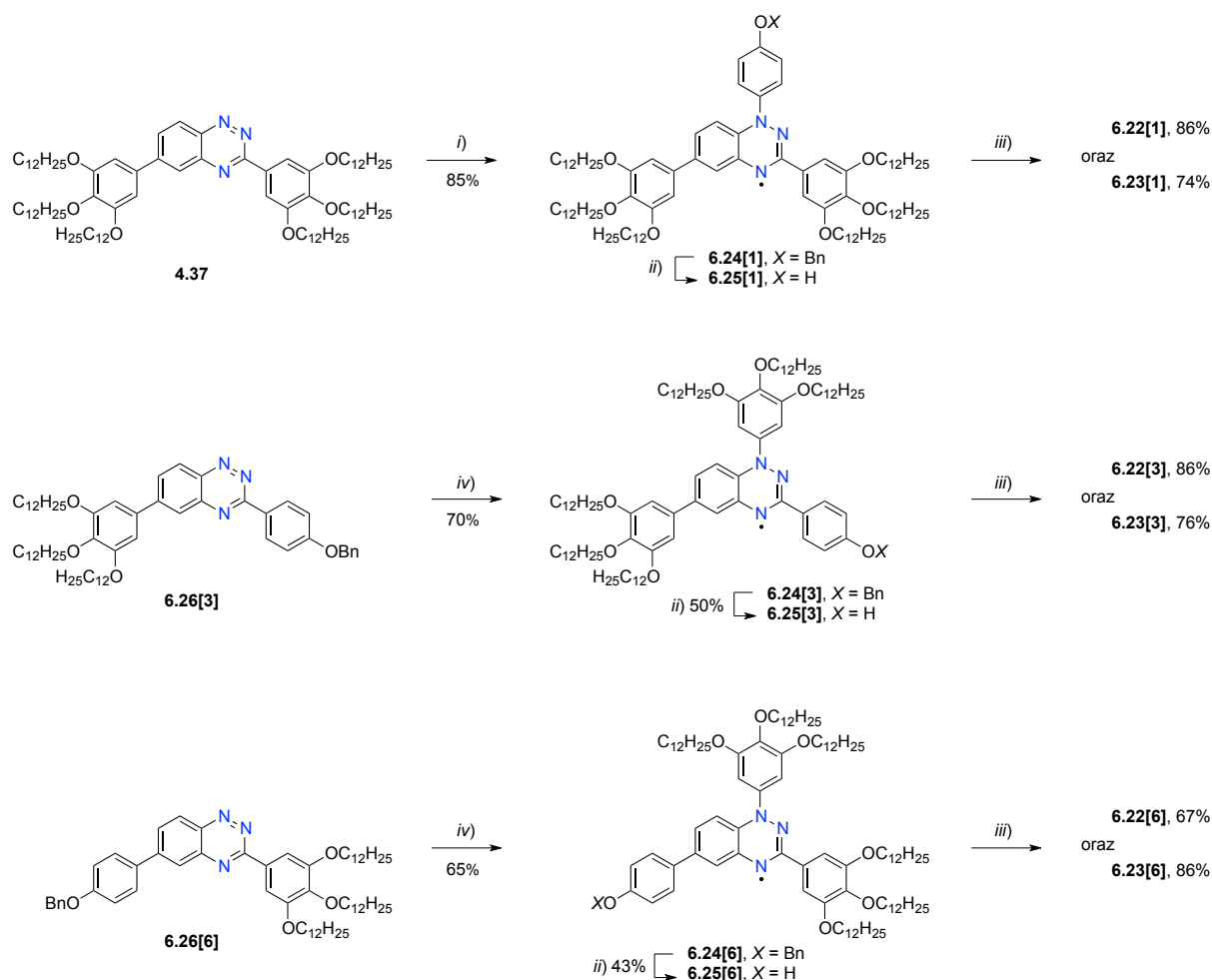
Rycina 6.11. Struktury mezogennych izomerycznych birodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych 6.22[n] tworzących fazy kolumnowe rektangulane.



Rycina 6.12. Struktury superdyskotycznych izomerycznych trirodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych 6.23[n].

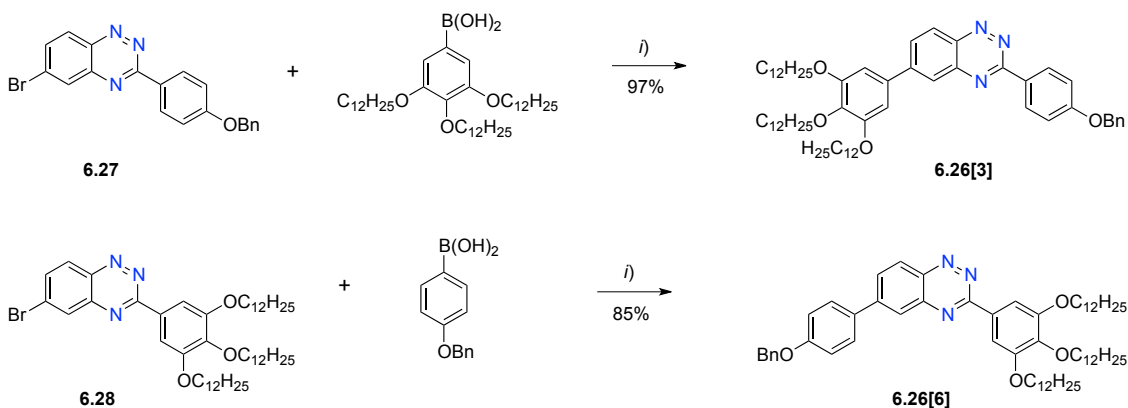
Synteza

Przedstawione powyżej dwie serie dyskopodobnych birodników oraz trirodników pochodnych 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylu otrzymano w oparciu o wspomniane przekształcenia grup funkcyjnych obejmujące deprotekcję eterów benzylowych **6.24[n]**, prowadzoną w klasycznych warunkach katalitycznego uwodornienia, oraz estryfikację powstałych fenoli **6.25[n]**, z użyciem chlorków kwasów tereftalowego oraz benzeno-1,3,5-trikarboksylowego. W syntezie półdyskotycznych izomerów strukturalnych zawierających zabezpieczoną grupą hydroksylową, odpowiednio w pozycjach N(1), C(3) oraz C(6), wykorzystano metodę addycji odpowiedniego arylolitu do macierzystej benzo[*e*][1,2,4]triazyny.⁷



Schemat 6.5. Synteza mezogennych birodników oraz trirodników 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowych.
Warunki reakcji: (i) 1. THF, 4-benzyloksyfenyllolit oraz 2. Powietrze, 16 h, temp. pokojowa, ~85%. (ii) 1. Pd/C, H₂ 50 psi, 16 h oraz 2. Powietrze, 20 min, ~50%. (iii) chlorki kwasowe: chlorek kwasu tereftalowego do syntezy serii **6.22[n]**, oraz chlorek kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego do serii **6.23[n]**, DMAP, suchy CH₂Cl₂, temp. pokojowa, 2 dni, 67-86%. (iv) 1. THF, 3,4,5-(C₁₂H₂₅)₃C₆H₂Li oraz 2. Powietrze, 16 h, temp. pokojowa, ~75-84%.

I tak, pochodną **6.24[1]** otrzymano w reakcji 4-benzylloksyfenylolitu ze znaną 3,6-di(3,4,5-tridodecyloksy)fenylobenzo[*e*][1,2,4]triazyną (**4.37**),³ natomiast pochodne **6.24[3]** i **6.24[6]** uzyskano w analogiczny sposób w reakcjach 3,4,5-tridodecyloksyfenylolitu z benzo[*e*][1,2,4]triazynami **6.26[3]** i **6.26[6]** sfunkcjonalizowanymi grupą benzylloksylową (OBn) odpowiednio w pozycjach C(3) i C(6) (Schemat 6.5) Dwie ostatnie benzo[*e*][1,2,4]triazyny dostępne są w reakcji Suzuki-Miyaura odpowiednich kwasów boronowych ze znanymi 6-bromobenzo[*e*][1,2,4]triazynami **6.27**⁴ oraz **6.28**³ (Schemat 6.6).



Schemat 6.6. Synteza benzylloksybenzo[*e*][1,2,4]triazyn **6.26[3]** i **6.26[6]**. *Warunki reakcji:* (i) THF/H₂O, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, refluks, 24 h.

Analiza termiczna i optyczna

Analiza optyczna i termiczna otrzymanych pochodnych serii **6.22[n]** oraz **6.23[n]**, wykazała charakter ciekłokrystaliczny dla wszystkich trzech dyskopodobnych birodników **6.22[1]–6.22[6]**, przedstawionych na Ryc. 6.11, i tylko dla jednej trirodnikowej pochodnej **6.23[3]** (Ryc. 6.12), w której rdzeń tworzą rodniki połączone ze sobą przez pozycje C(3). Wyniki analizy termicznej (DSC) wszystkich mezogenów zestawiono w Tabeli 6.2 oraz na Ryc. 6.13, natomiast fotomikrografie tekstur faz kolumnowych (POM) przedstawiono na Ryc. 6.14.

Analiza pomiarów termicznych wykazała istotne różnice w wartościach entalpii klarowania mezogenów w serii **6.22[n]**. Entalpie przejść fazowych Col_r → Iso w izomerycznych pochodnych **6.22[1]**, **6.22[3]** i **6.22[6]** wynosiły odpowiednio ok. 10, 80 i 6 kJ mol⁻¹, natomiast dla trirodnika **6.23[3]** to aż 120 kJ mol⁻¹ (Tabela 6.2, Ryc. 6.13). Różnice te mogą wynikać ze stopnia upakowania molekuł w fazie ciekłokrystalicznej. Zatem można spodziewać się, że im większa różnica w stopniu zorganizowania cząsteczek w sąsiadujących fazach, tym więcej energii pochłonie (wydzieli) przejście międzyfazowe. Dobrym przykładem porównawczym są izomeryczne pochodne **6.22[1]** i **6.22[3]**,

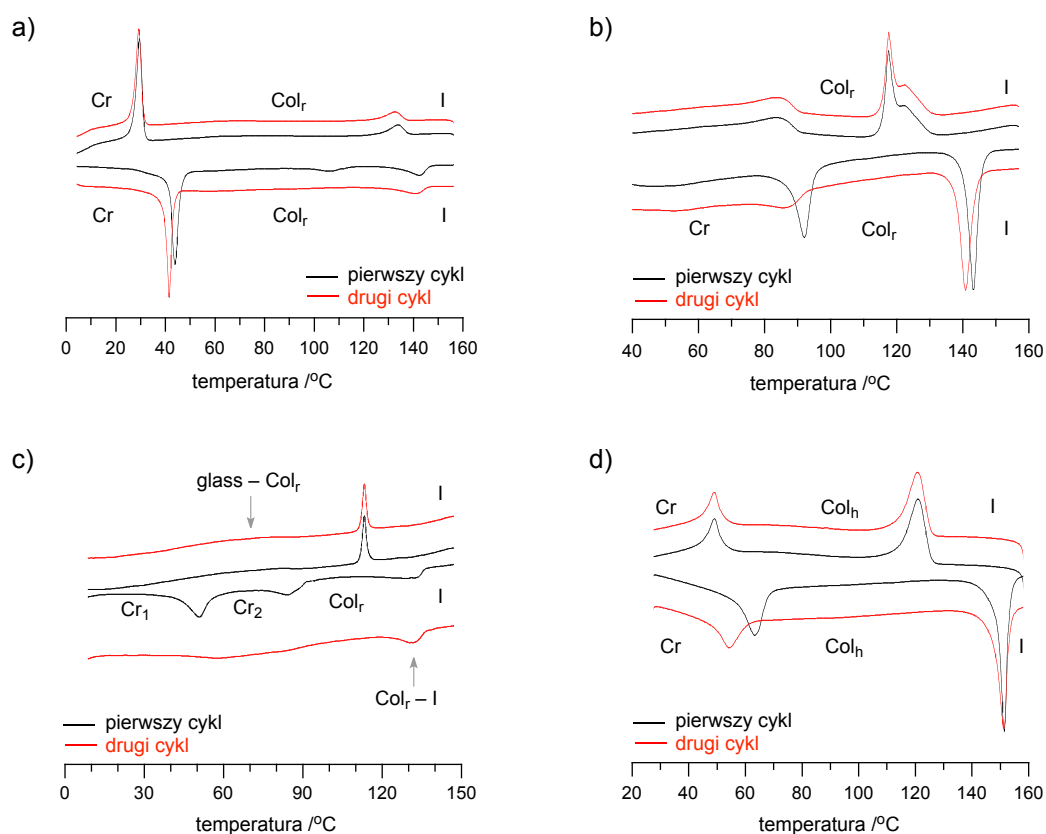
w których rdzenie obu molekuł złożone są z dwóch rodników 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowych połączonych odpowiednio przez pozycję N(1) i C(3) heterocykli. Pomimo, iż temperatury klarowania obu izomerów wynoszą ok. 143 °C to entalpia klarowania pochodnej **6.22[3]** jest aż ośmiokrotnie większa niż w przypadku pochodnej **6.22[1]** (Tabela 6.2, Ryc. 6.13a i b). Dlatego można przypuszczać, że faza kolumnowa prostokątna pochodnej **6.22[3]** będzie dużo bardziej zorganizowana od fazy Col_r mezogenu **6.22[1]**.

Tabela 6.2. Właściwości termiczne dyskotycznych birodników oraz trirodników pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu.

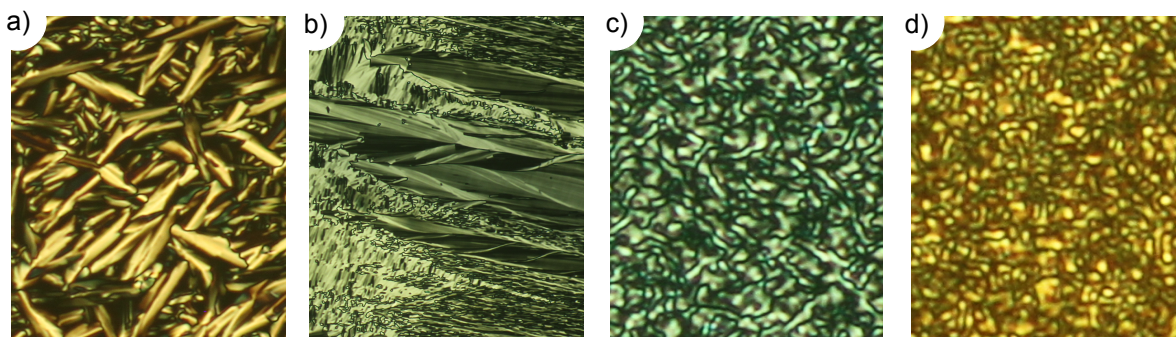
N ^o	Właściwości termiczne T /°C (kJ mol ⁻¹) ^a
6.22[1]	Cr 44 (72.7) Col _r 143 (10.3) I
6.22[3]	Cr 92 (52.7) Col _r 143 (79.6) I
6.22[6]	Cr ₁ 50 (18.2) Cr ₂ 85 (8.9) Col _r 132 (6.0) I
6.23[1]	Cr 43 (33.5) I ^b
6.23[3]	Cr 63 (64.7) Col _h 151 (119.5) I
6.23[6]	Cr 105 (21.8) I ^b

^a Znaczenia symboli: Cr = kryształ; Col_r = faza kolumnowa prostokątna; Col_h = faza kolumnowa heksagonalna; I = faza izotropowa; w nawiasach entalpia przejść fazowych (kJ mol⁻¹). Temperatury pików przejść fazowych otrzymano podczas pierwszego cyklu grzania świeżej próbki; ^b Próbka szkli się (zastyga) podczas chłodzenia.

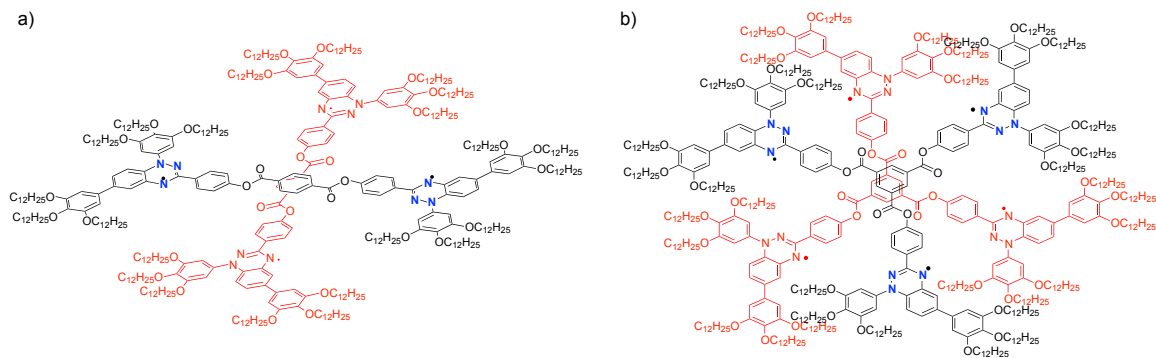
Przypuszczenia te zostały potwierdzone analizą pomiarów rentgenograficznych wykonanych w fazie kolumnowej dla obu pochodnych (patrz: Analiza rentgenograficzna poniżej). Jednym z powodów tak dużej różnicy ciepła przejść fazowych i stopnia zorganizowania faz izomerów strukturalnych może być wpływ efektów konformacyjnych rdzenia (omówionych w poprzednim podrozdziale). W tym przypadku, okazuje się, że największy wpływ na stabilność i stopień zorganizowania fazy ciekłokrystalicznej ma współplanarność rozbudowanego rdzenia zarówno w serii birodnikowych pochodnych **6.22[n]**, jak i w serii izomerycznych trirodników **6.23[n]**. Tak więc, ulokowanie w pozycji C(3) heterocykla rodnika dużych płaskich fragmentów, takich jak w pochodnych **6.22[3]**, **6.23[3]** oraz w pochodnej **4.34[0]**, sprzyja anizotropii cząsteczki i stabilizuje fazę ciekłokrystaliczną. Proponowane porządkowanie molekuł w fazę kolumnową tworzonej przez pochodne **6.22[3]** i **6.23[3]** przedstawiono na Ryc. 6.15.



Rycina 6.13. Termogramy DSC otrzymane dla analitycznie czystych mezogenów: (a) **6.22[1]**, (b) **6.22[3]**, (c) **6.22[6]**, oraz (d) **6.23[3]**.



Rycina 6.14. Fotomikrografie tekstur faz ciekłokrystalicznych dla: (a) **6.22[1]** (Col_r), (b) **6.22[1]** (Col_r, bez szkiełka nakrywkowego), (c) **6.22[3]** (Col_r), and (d) **6.23[3]** (Col_h) otrzymane podczas chłodzenia z fazy izotropowej przy skrzyżowanych polaryzatorach.

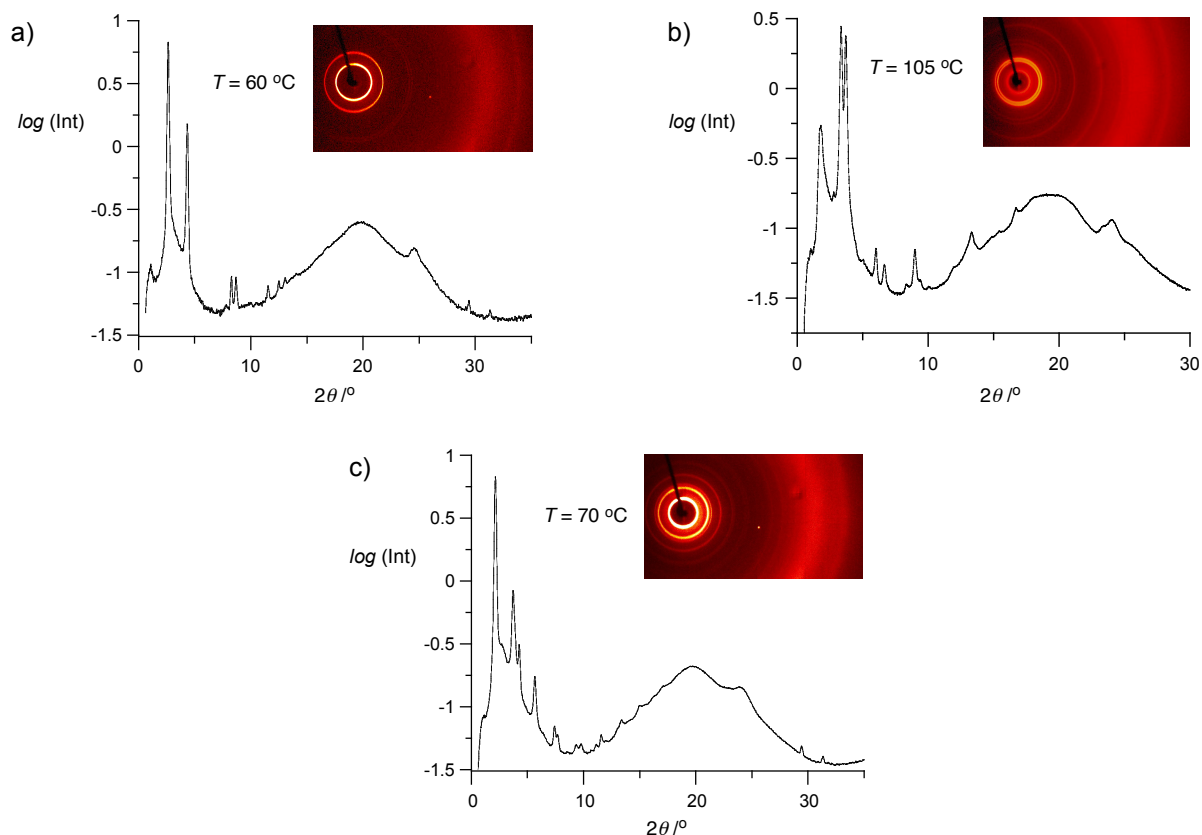


Rycina 6.15. Proponowane porządkowanie molekuł w fazach kolumnowych dla związku **6.22[1]** (z lewej) i **6.23[3]** (z prawej).

Analiza rentgenograficzna

Analiza wyników pomiarów proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (powder XRD) potwierdziła charakter ciekłokrystaliczny i wykazała dwuwymiarowe 2D uporządkowanie kolumn w fazach ciekłokrystalicznych badanych mezogenów. Parametry sieciowe kolumn oraz wartości średnich odległości rdzeni i łańcuchów alkilowych w fazach LC zestawiono w Tabeli 6.3. Wyniki uzyskane dla serii dyskotycznych birodników wskazują na obecność fazy kolumnowej prostokątnej (Col_r). Co ciekawe, w dyfraktogramie fazy Col_r pochodnej **6.22[3]** znaleziono znacznie więcej sygnałów niż w przypadku typowych faz prostokątnych (Ryc. 6.16b). Dodatkowo zaobserwowano wyraźnie zawężony sygnał w obszarze wyższych kątów pochodzący od odległości pomiędzy rdzeniami molekuł w fazie LC, który może wskazywać na fazę typu „ordered”, czyli uporządkowaną. Ponadto, w niskich kątach ($2\theta = 1.8^\circ$, $\sim 50 \text{ \AA}$) zaobserwowano dodatkowy, stosunkowo szeroki sygnał, który nie koreluje z podstawową strukturą Col_r . Prawdopodobnie, obecność tego sygnału spowodowana jest, albo typem uporządkowania krótko-zasięgowego wzdłuż kolumn, albo podwajaniem komórki elementarnej w strukturze fazy.

Podobną zwiększoną ilość sygnałów zaobserwowano dla jedynej trirodnikowej mezogennej pochodnej **6.23[3]**; wyniki pomiarów XRD dla tego związku sugerują obecność fazy kolumnowej heksagonalnej (Col_h) o stosunkowo dobrze zdefiniowanej sieci kolumn (Ryc. 6.16c). Tak efektywne upakowanie cząsteczek mezogenów **6.22[3]** i **6.23[3]** w fazie ciekłokrystalicznej może tłumaczyć obserwowane duże wartości entalpii izotropizacji związków.



Rycina 6.16. Dyfraktogramy proszkowe XRD otrzymane w wyniku scałkowania refleksów obrazu 2D dla: (a) birodnika **6.22[1]** w temperaturze 60 °C, (b) birodnika **6.22[3]** w T=105 °C, oraz (c) trirodnika **6.23[3]** w T=70 °C.

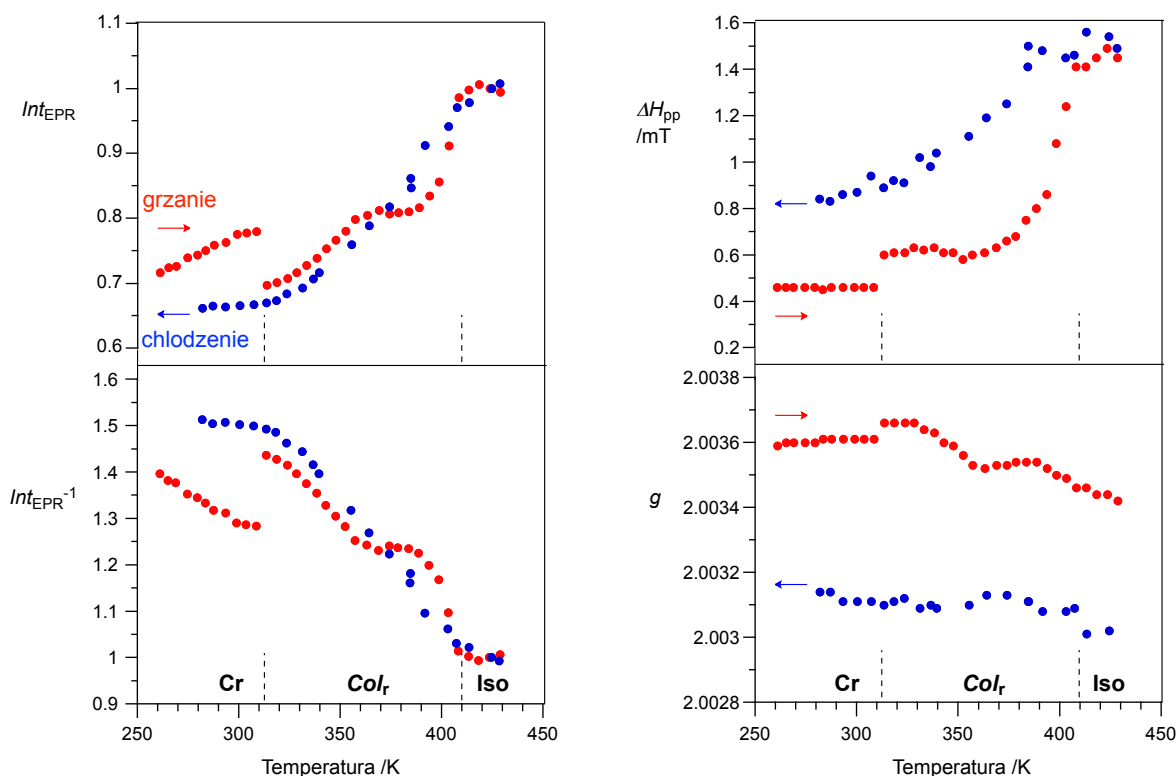
Tabela 6.3. Parametry XRD dla faz kolumnowych mezogenów dyskotycznych **6.22[1]–6.22[6]** and **6.23[3]**.

N° (faza LC)	Temperatura (°C)	Parametry komórki elementarnej (Å)	Odległość między ogonami / rdzeniami (Å)
6.22[1] (<i>Col_r</i>)	60	$a=66.9 \times b=21.4$	4.46 / 3.62
6.22[3] (<i>Col_r</i>)	105	$a=52.8 \times b=26.7$	4.60 / 3.70
6.23[3] (<i>Col_h</i>)	70	$a=47.5$	4.52 / 3.69

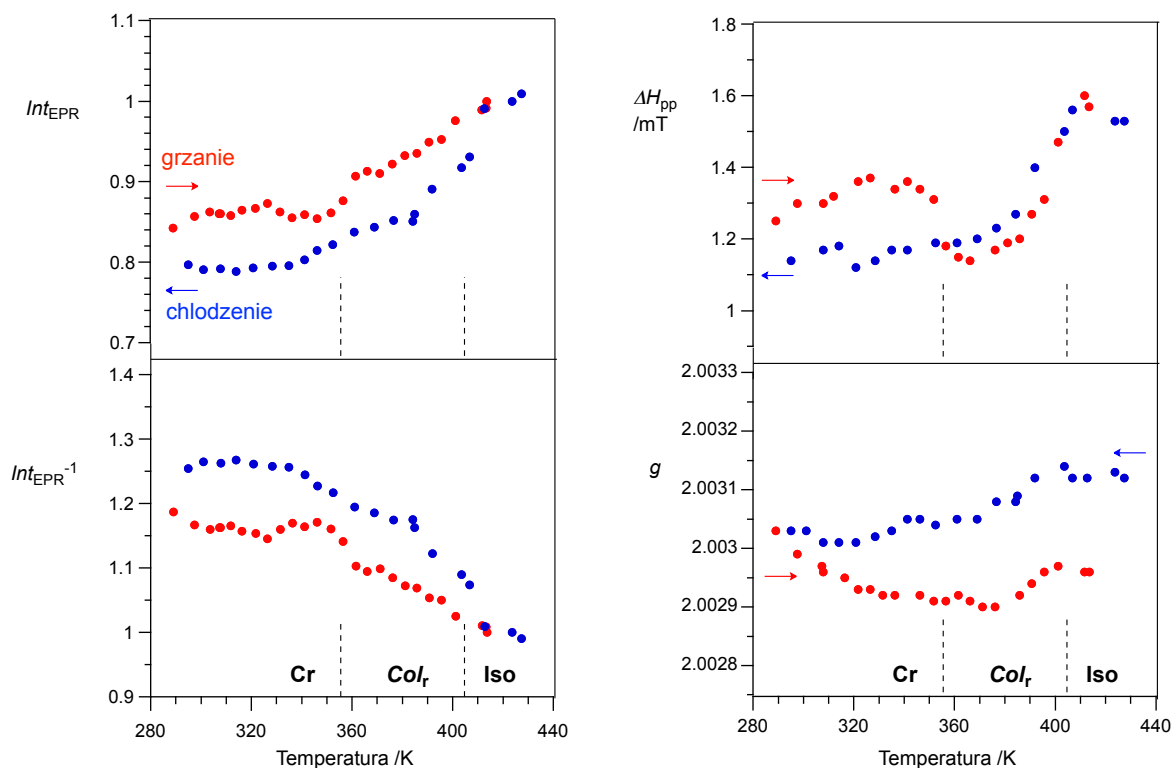
Właściwości magnetyczne

Spektroskopia EPR: Analiza wyników pomiarów wykonanych dla mezogennych pochodnych **6.22[n]** oraz **6.23[3]** wykazała zmiany w parametrach g , ΔH_{pp} oraz Int_{EPR} , pokrywające się

z temperaturami przejść fazowych uzyskanymi z pomiarów termicznych DSC (Ryc. 6.17–6.20). W pochodnych 6.22[1] i 6.22[6], intensywność sygnału EPR (Int_{EPR}) stopniowo rosła wraz ze wzrostem temperatury w zakresie temperaturowym fazy krystalicznej i fazy kolumnowej prostokątnej, aż do osiągnięcia stałej wartości w temperaturze izotropizacji (Ryc. 6.17 i 6.18). Można wyróżnić delikatny uskok intensywności, odpowiadający przejściu fazowemu $Cr \rightarrow Col_r$ przy ok. 310 K. Podobne zmiany można zaobserwować w wartościach szerokości połówkowej sygnału (ΔH_{pp}) (Ryc. 6.17).

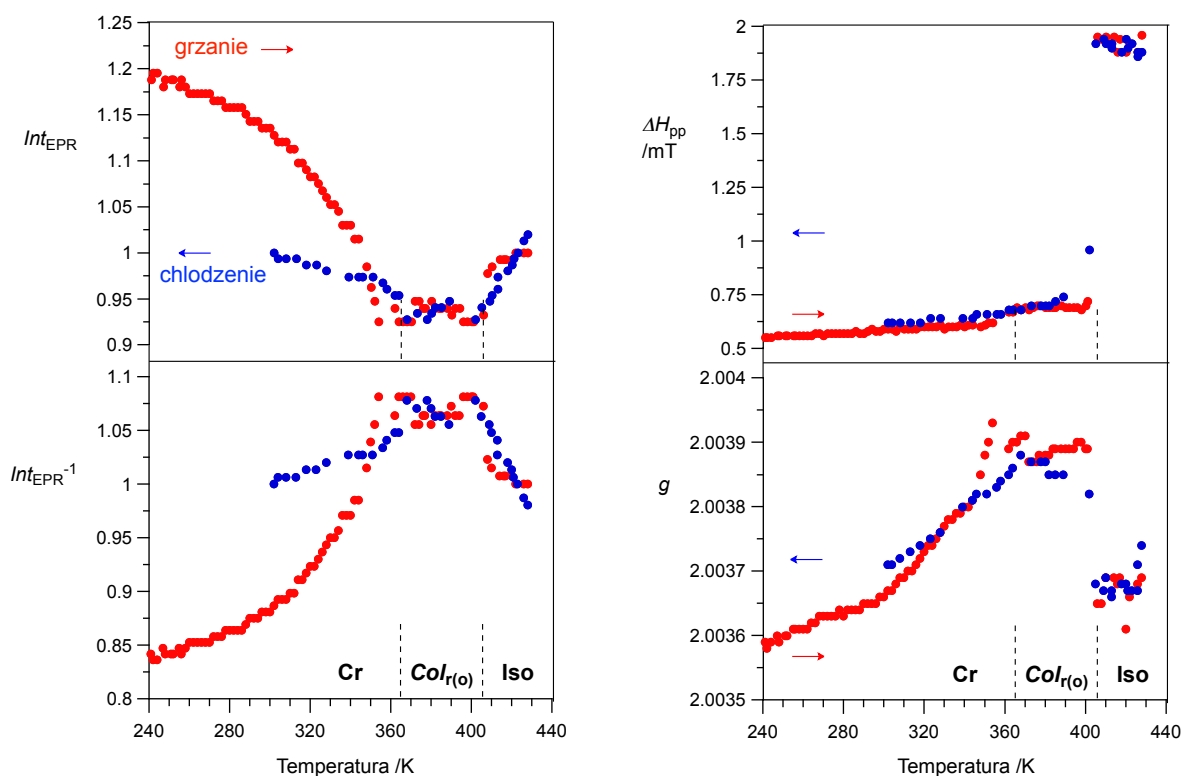


Rycina 6.17. Temperaturowa zależność parametrów EPR uzyskanych techniką VT-EPR dla birodnika 6.22[1], gdzie: Int_{EPR} – względna intensywność sygnału otrzymana przez podwójną integrację sygnału EPR, proporcjonalna do podatności paramagnetycznej χ_{para} . $Int_{EPR} = Int / Int_{(T_{iso})}$, ΔH_{pp} – szerokość połówkowa sygnału EPR, oraz g – wartość g (współczynnik Landé lub magnetogiryczny). Opis skrótów: Cr – faza krystaliczna, Col_r – faza kolumnowa prostokątna, Iso – faza izotropowa.



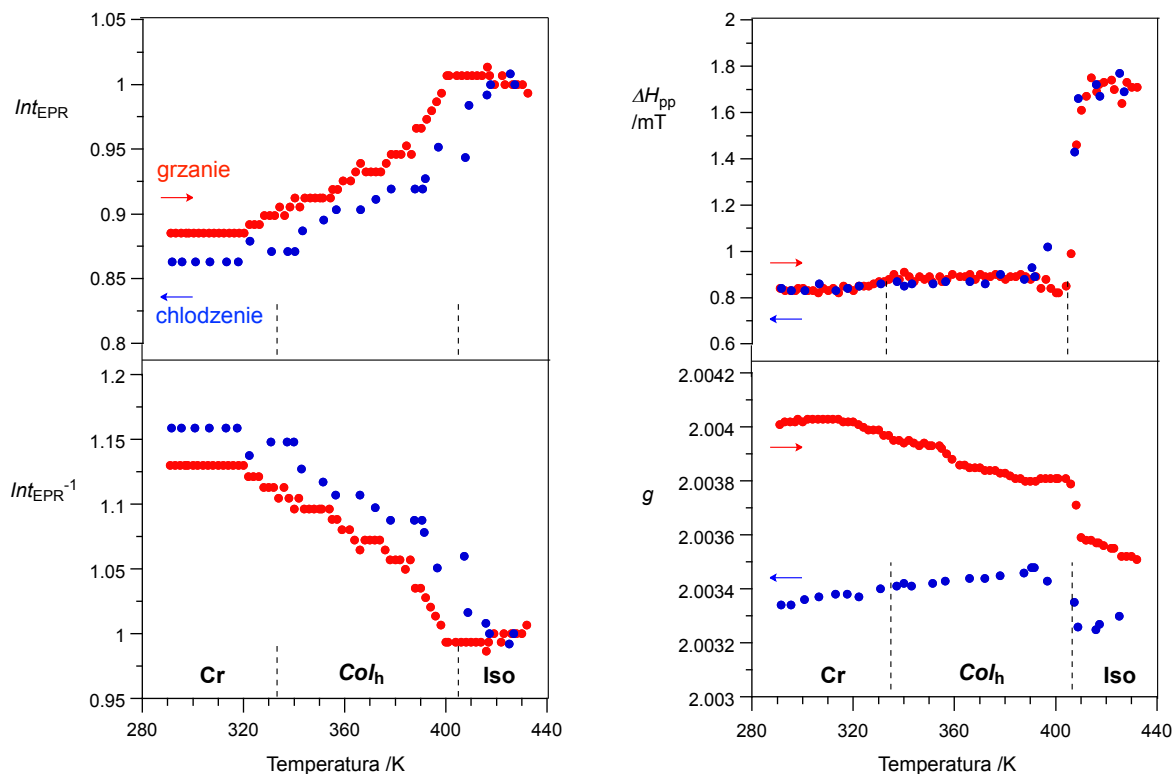
Rycina 6.18. Temperaturowa zależność parametrów EPR uzyskanych techniką VT-EPR dla birodnika **6.22[6]**. Opis skrótów: patrz Ryc. 6.17.

Nieco inny charakter wykazywała pochodna **6.22[3]**. W trakcie jej grzania, intensywność sygnału zmalała o ok. 25% w fazie krystalicznej, następnie utrzymywała się na stałym poziomie w fazie $Col_{r(o)}$, po czym gwałtownie wzrosła o ok. 10% w temperaturze izotropizacji (Ryc. 6.19). Wyraźne zmiany zaobserwowano również w wartościach szerokości połówkowej sygnału dla związku **6.22[3]**, która utrzymywała się średnio na tym samym poziomie w fazie krystalicznej, z delikatnym uskokiem do fazy ciekłokrystalicznej, po czym gwałtownie wzrosła o ok. 1.4 mT (14 G) przy przejściu do fazy izotropowej (Ryc. 6.19).



Rycina 6.19. Temperaturowa zależność parametrów EPR uzyskanych techniką VT-EPR dla birodnika 6.22[3], gdzie: Col_{r(o)} – uporządkowana faza kolumnowa prostokątna typu „ordered”. Opis innych skrótów: patrz Ryc. 6.17.

W przypadku mezogennej pochodnej trirodnikowej 6.23[3], intensywność sygnału pozostawała na podobnym poziomie w fazie krystalicznej, następnie stopniowo rosła po przejściu do fazy kolumnowej heksagonalnej, i ustabilizowała się po osiągnięciu temperatury izotropizacji (Ryc. 6.20). Zmiany wartości szerokości połówkowej sygnału w funkcji temperatury dla tej pochodnej były porównywalne do tych zaobserwowanych dla birodnika 6.22[3]. Wartości czynnika g wahały się nieznacznie w granicach 2.0029–2.0039 dla dyskotycznych birodników i 2.0037 ± 0.0003 dla trirodnika.



Rycina 6.20. Temperaturowy pomiar techniką VT-EPR dla trirodnika **6.23[3]**, gdzie: Col_h – faza kolumnowa heksagonalna. Znaczenia pozostałych symboli patrz Ryc. 6.17.

Korelacja wyników badań EPR z pomiarami rentgenograficznymi i termicznymi dla pochodnej **6.22[3]** sugeruje indukcję silnych antyferromagnetycznych oddziaływań wymiany, wynikających z ciasnego upakowania molekuł w fazie prostokątnej typu „ordered” (Col_{r(o)}). Wyniki badań VT EPR będą skorelowane z wynikami badań magnetycznych przy użyciu SQUIDu.

Inne badania fizykochemiczne

Dodatkowe pomiary właściwości fizykochemicznych, takich jak magnetycznych SQUID (dr hab. Jacek Szczytko, UW), fotoprzewodnictwa (dr Hirosato Monobe, AIST, Japonia) oraz przewodnictwa elektrycznego w układzie tranzystorowym (mgr Adam Łuczak, PŁ) są w trakcie realizacji.

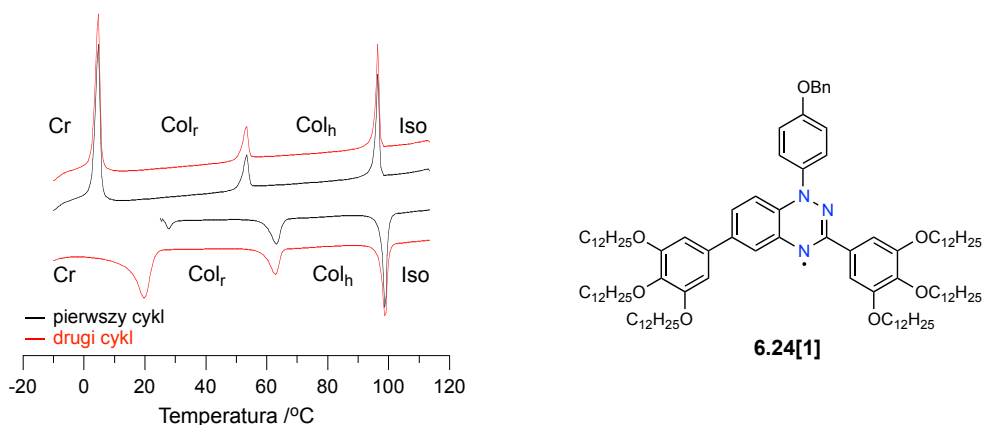
Co ciekawe, w półdyskotycznych, izomerycznych pochodnych serii **6.24[n]** zawierających grupę benzyloksylową (OBn), będącymi prekursorami bi- i trirodników, również zaobserwowano właściwości ciekłokrystaliczne (Tabela 6.4). Pochodna **6.24[1]**, otrzymana przez prof. Marcina Jasińskiego (UŁ), wykazywała enantiotropowy dimorfizm ciekłokrystaliczny poniżej 100 °C objawiający się indukcją fazy kolumnowej prostokątnej (Col_r) w niższych temperaturach oraz fazy

kolumnowej heksagonalnej (Col_h) w wyższych (Ryc. 6.21). Strukturę obu faz potwierdzono rentgenograficznie (dr. hab. Damiana Pocięch, UW).

Tabela 6.4. Właściwości termiczne serii półdyskotycznych, izomerycznych pochodnych benzyloksylowych **6.24[n]**.

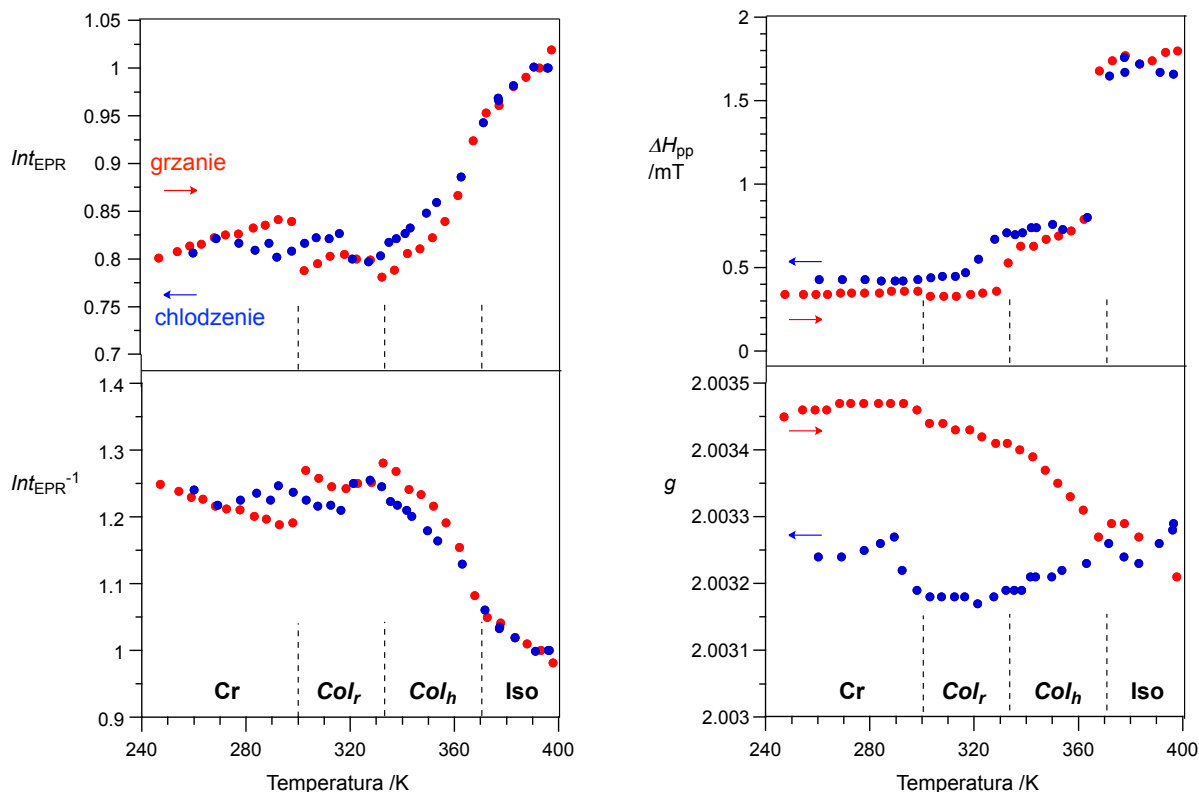
Nr związku	Przejścia fazowe $T/^{\circ}\text{C}$ (kJ mol^{-1})
6.24[1]	Cr 20 (21.3) Col_r 63 (7.5) Col_h 99 (15.3) I
6.24[3]	Cr_1 61 (69.5) Cr_2 76 (37.6) I
6.24[6]	Cr_1 58 (50.0) Cr_2 69 (13.4) [Col_h 41 (3.4)] I

Z kolei w pochodnej **6.24[6]** stwierdzono tylko monotropowy, wąski zakres fazy Col_h , podczas gdy w trzecim izomerze, **6.24[3]**, nie stwierdzono obecności fazy ciekłokrystalicznej. Stąd, stabilność fazy ciekłokrystalicznej w serii pochodnych **6.24[n]** zawierających grupę 4-benzyloksyfenylową, wykazuje analogiczny trend jak w serii izomerycznych pochodnych **4.34[0]**, **6.18** i **6.19** sfunkcjonalizowanych pierścieniem fenylowym.⁶



Rycina 6.21. Termogram DSC dla pochodnej **6.24[1]** wykazującej dimorfizm ciekłokrystaliczny.

Dla pochodnej **6.24[1]**, wykazującej ciekłokrystaliczny dimorfizm kolumnowy, wykonano pomiary magnetyczne techniką temperaturowej spektroskopii VT EPR (Ryc. 6.22).



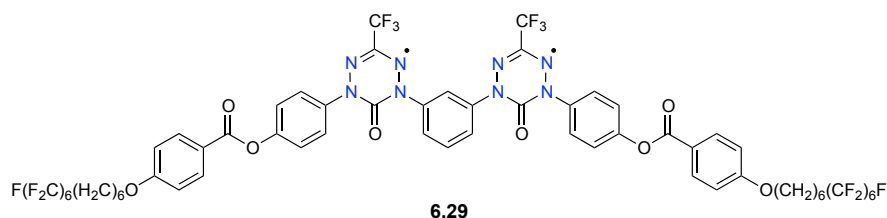
Rycina 6.22. Temperaturowa zależność parametrów EPR uzyskanych techniką VT-EPR dla mezogenu 6.24[1]. Znaczenia symboli patrz Ryc. 6.17.

Uzyskane wyniki pomiarów wykazują na istotne zmiany w parametrach g , ΔH_{pp} oraz Int_{EPR} , pokrywające się z temperaturami przejść fazowych uzyskanymi z pomiaru kalorymetrycznego DSC. Podczas grzania próbki, badane parametry pomiaru nie wykazywały żadnych gwałtownych zmian w fazie krystalicznej, ale przy przejściu fazowym $Cr \rightarrow Col_r$ nastąpił spadek intensywności sygnału EPR o ok. 5% i uskok w wartościach szerokości połówkowej sygnału na poziomie ok. 3 G. Zmiany te mogą wynikać z reorientacji molekuł podczas przejścia fazowego, prowadząc do wzrostu spinowych oddziaływań antyferromagnetycznych. W trakcie dalszego grzania, wartości te utrzymywały się średnio na stałym poziomie w fazie Col_r , a następnie, po przejściu do fazy Col_h , Int_{EPR} stopniowo wzrastała, aż do osiągnięcia temperatury izotropizacji. Zmiana organizacji molekuł przy przejściu fazowym $Col_r \rightarrow Col_h$ spowodowała także poszerzenie sygnału do ok. 0.8 mT, sugerując wzrost oddziaływań dipolowych w fazie kolumnowej heksagonalnej. Dalsze ogrzewanie fazy Col_h , spowodowało izotropizację związku i towarzyszący jej gwałtowny wzrost wartości ΔH_{pp} (Ryc. 6.22).

6.2. Dirodniki 6-oksowerdazyłowe o architekturze zgięto-rdzeniowej

Kolejnym zadaniem, postawionym w niniejszej rozprawie doktorskiej, było otrzymanie i zbadanie właściwości fizykochemicznych dirodnika 6-oksowerdazyłowego o architekturze zgięto-rdzeniowej, przedstawionego na Ryc. 6.23. Celem tego projektu było wytworzenie silnych oddziaływań wymiany w fazie ciekłokrystalicznej, poprzez użycie wysoko-spinowego elementu strukturalnego w rdzeniu molekuly o architekturze zgięto-rdzeniowej.

Otrzymano oraz zbadano właściwości termiczne i optyczne zgięto-rdzeniowej pochodnej **6.29** (Ryc. 6.23) zarówno w formie czystej, jak i w mieszaninach dwuskładnikowych, z użyciem dwóch odrębnych matryc ciekłokrystalicznych pokazanych na Ryc. 6.24. Dla prostszej pochodnej dirodnika 6-oksowerdazyłowego **6.30**, będącej prekursorem pochodnej **6.29**, przeprowadzono temperaturowe pomiary spektroskopowe EPR mające na celu zbadanie stanu podstawowego dirodnika i wyznaczenie energii przejścia między stanami spinowymi dirodnika, singletowym i trypletowym (the singlet-triplet gap). W odróżnieniu od diwerdazyli połączonych w pozycjach nodalnych heterocykli (atom węgla C(3)), układy, w których dwa rodniki werdazyłowe połączone są ze sobą przez atomy azotu, o dodatkich gęstościach spinowych, są nieznane dotychczas w literaturze i są aktualnie przedmiotem intensywnych badań w Zespole.¹⁵

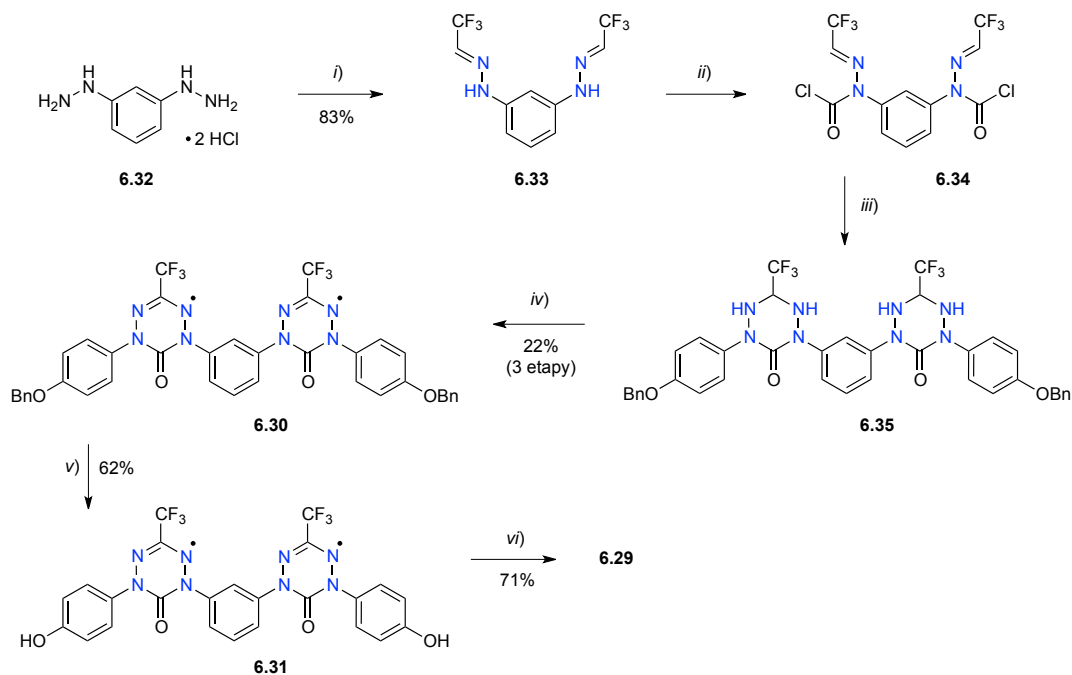


Rycina 6.23. Struktura zgięto-rdzeniowej pochodnej dirodnika 6-oksowerdazyłowego **6.29**.

Synteza

Synteza tego funkcjonalnego zgięto-rdzeniowego dirodnika 6-oksowerdazyłowego **6.29** (Ryc. 6.23) polega na katalitycznym debenzylowaniu pochodnej **6.30** oraz następczej podwójnej estryfikacji bisfenolu **6.31** odpowiednim *para*-podstawionym chlorkiem kwasu benzoesowego zawierającym częściowo fluorowany łańcuch alkoksylowy z całkowitą wydajnością 44% (dla dwóch etapów). Bisbenzyloksylową pochodną dirodnika **6.30** zsyntezowano w oparciu o ogólną metodę Milcenta,¹⁶ obejmującą czteroetapową sekwencję reakcji zaczynając od chlorowodoru benzeno-1,3-dihydrazyny¹⁷ (**6.32**) jak przedstawiono na Schemacie 6.7. Metoda ta polega na kondensacji chlorowodoru fenylo-

1,3-dihydrazyny (**6.32**) z aldehydem trifluorooctowym (w postaci hydratu fluoralu), chlorokarbonylowaniu powstałego bishydrazonu **6.33** oraz kolejnej kondensacji chloroformylohydrazonu **6.34** z chlorowodorkiem *p*-benzyloksyfenylohydrazyny¹⁸ prowadzącej do bistetrazyny **6.35**.

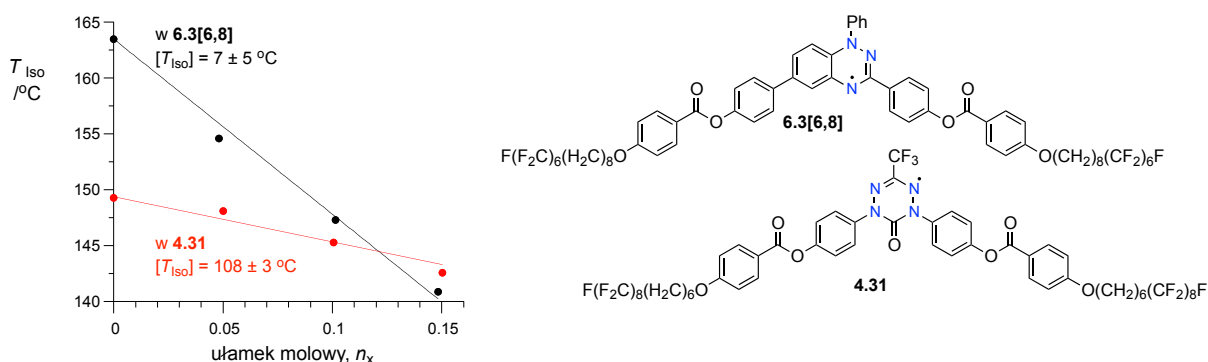


Schemat 6.7. Synteza zgięto-rdzeniowej pochodnej dirodnika 6-oksowerdazyłowego **6.29**. Warunki reakcji: (i) CF₃CH(OH)₂, wyprażone sita molekularne 4Å, MeOH, 75 °C (tuba), 16h, 83%. (ii) CO(OCCl₃)₂, pirydyna, CH₂Cl₂, temp. pokojowa, 2 dni. (iii) chlorowodorek 4-benzyloksyphenylohydrazyna, Et₃N, EtOH, 60 °C, 24 h. (iv) NaIO₄, [Et₄N]⁺Br⁻, CH₂Cl₂/H₂O, temp. pokojowa, 2.5 dnia, 22% (dla trzech etapów). (v) Pd/C, H₂, 55 psi, EtOH/THF, 2.5 dnia, 62%. (vi) chlorek kwasowy, DMAP, pirydyna, suchy CH₂Cl₂, 48 h, 71%.

W wyniku następczego utlenienia związku **6.35** przy użyciu nadjodanu sodu (NaIO₄) w obecności katalizatora przeniesienia międzyfazowego ([Et₄N]⁺Br⁻) otrzymano bisbenzyloksylową pochodną dirodnika 6-oksowerdazyłowego **6.30**, z dobrą całkowitą wydajnością ponad 18%. Chlorowodorek benzeno-1,3-dihydrazyny (**6.32**) otrzymano zgodnie z ogólną metodą¹⁷ obejmującą nitrozowanie *m*-diaminobenzenu kwasem azotowym (III) (otrzymanym *in situ* w reakcji azotynu sodu z kwasem chlorowodorowym) i następczą redukcję powstałej soli bisdiazoniowej chlorkiem cyny (II) i pyłem cynowym, otrzymując chlorowodorek benzeno-1,3-dihydrazyny o 70%-owej czystości.

Analiza termiczna

Analiza termiczna i optyczna wykazały brak właściwości ciekłokrystalicznych dla zgęstnieniowej pochodnej dirodnika 6-oksowerdazyłowego **6.29**, topiącej się ok. 172 °C. Właściwości ciekłokrystaliczne otrzymanej pochodnej zbadano w mieszaninach dwuskładnikowych w zakresie niskich stężeń 5-15% mol, z użyciem dwóch wybranych matryc smektycznych: 6-oksowerdazyłowej **4.31** oraz 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłowej **6.3[6,8]**, przedstawionych na Ryc. 6.24. W obu seriach mieszanin wzrost zawartości domieszki w badanym zakresie stężeń powodował destabilizację fazy matrycy.



Rycina 6.24. Wykres zależności temperatur przejść fazowych Col_h – Iso dla serii mieszanin dwuskładnikowych pochodnej zgęstnieniowej **6.29** w wybranych matrycach: **6.3[6,8]** oraz **4.31**, oraz wyznaczone wirtualne temperatury izotropizacji $[T_{iso}]$. Najlepiej dopasowane funkcje dla mieszanin dwuskładnikowych: $T_{iso} = 163.5 - 156.7 \cdot n_x$, $r^2 = 0.992$ (czarna prosta) oraz $T_{iso} = 149.3 - 41.7 \cdot n_x$, $r^2 = 0.962$ (czerwona prosta).

Liniowa ekstrapolacja pozwoliła wyznaczyć wirtualne temperatury izotropizacji, $[T_{iso}]$, czystej substancji, które wynosiły 7 ± 5 °C i 108 ± 3 °C odpowiednio dla mieszaniny z matrycą 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłową **6.3[6,6]** i 6-oksowerdazyłową **4.31** (Ryc. 6.24).

Właściwości magnetyczne

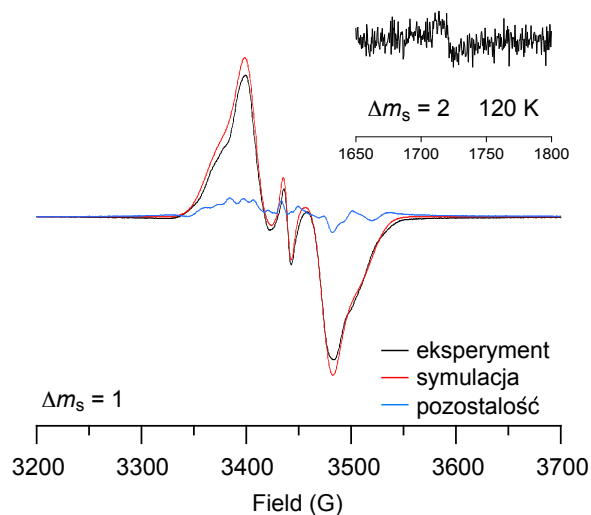
Spektroskopia EPR: Celem tego eksperymentu było zbadanie spinowego stanu podstawowego dirodnika oraz wyznaczenie różnicy energetycznej pomiędzy stanem singletowym i trypletowym (ΔE_{S-T}) dirodnika 6-oksowerdazyłu. Do pomiaru wykorzystano prostszą bisbenzyloksylową pochodną dirodnika **6.30**, dla której sporządzono homogeniczną mieszaninę dwuskładnikową dirodnika w matrycy polistyrenowej, **6.30-PS**, o stężeniu 5.2 mM. Szczegóły dotyczące przygotowania próbek dirodnika 6-oksowerdazyłowego w polistyrenie **6.30-PS** do pomiarów spektroskopowych EPR zamieszczono w części eksperymentalnej (podrozdział 6.4.5). Następnie, na przygotowanej próbce

przeprowadzono temperaturowy pomiar techniką VT EPR, zaczynając od przemiatań po całym zakresie pola magnetycznego w temperaturze 120 K.

Analiza wyniku pomiaru, oprócz głównego sygnału w okolicach 3440 G ($\Delta m_s = \pm 1$), wykazała obecność dodatkowego sygnału o słabej intensywności przy ok. 1725 G (*half-field transition*, Ryc. 6.25). Taki obraz spektrum jest charakterystycznym i często spotykanym zjawiskiem, poświadczającym obecność dirodnika w stanie trypletowym.¹⁹ Sygnał ten pochodzi od tzw. przejścia zabronionego ($\Delta m_s = 2$), a jego intensywność jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi odległości (r) pomiędzy spinami $\sim 1/r^6$.¹⁹ Symulację widma (czerwona krzywa) przeprowadzono we współpracy z zespołem prof. Michaela Bowmana na Uniwersytecie w Alabamie (USA). Wyniki symulacji: $D = 190.23$ MHz, $E = -4.24$ MHz i $g = 2.00254$. Parametry D i E opisują względne wartości energii trzech poziomów energetycznych w stanie trypletowym dirodnika: dwóch dozwolonych przejść o $\Delta m_s = \pm 1$ (od $m_s = -1$ do $m_s = 0$ oraz od $m_s = 0$ do $m_s = 1$) oraz jednego przejścia zabronionego $\Delta m_s = 2$ (od $m_s = -1$ do $m_s = 1$). To rozszczepienie energetyczne, nazywane rozszczepieniem pola zerowego (*zero-field splitting*, *zfs*), jest pochodną spinowych oddziaływań dipol–dipol, a więc zależy od odległości r między spinami. Z tego względu parametr D jest powiązany z odległością pomiędzy dwoma niesparowanymi elektronami i może posłużyć do oszacowania średniej odległości r pomiędzy nimi (Wzór 12, *point-dipole approximation*), $D \sim 1/r^3$. Z kolei parametr E odnosi się do symetrii dwóch elektronów dirodnika w stanie trypletowym (jest miarą odchylenia rozkładu elektronów od symetrii osiowej). Zazwyczaj przy opisie danych symulacji EPR, oba te parametry podaje się w postaci stosunków D/hc i E/hc , gdzie: D i E – wartości energii w dżulach (J), h – stała Plancka ($h = 6.62 \times 10^{-34}$ J s) oraz c – prędkość światła ($\sim 3.0 \times 10^{10}$ cm s⁻¹). Zgodnie ze Wzorem 12, wyliczono średnią odległość pomiędzy niesparowanymi elektronami w dirodniku werdazyłowym **6.30**, która wyniosła 8.72 Å, natomiast wartości parametrów *zfs* równały się: $D/hc = 6.14 \times 10^{-3}$ cm⁻¹ oraz $E/hc = -1.37 \times 10^{-4}$ cm⁻¹.

$$D = 1.39 \times 10^4 (g/r^3) \quad (12)$$

gdzie: D – ½ odległości między maksimum a minimum sygnału EPR, pochodzącego od przejścia dozwolonego $\Delta m_s = 1$, podana w gausach (G). Dla dirodnika **6.30** wartość $D = 42$ G (czerwona krzywa, Ryc. 6.25). g – wartość g , dla pochodnej **6.30** $g = 2.00254$. r – średnia odległość między niesparowanymi elektronami w dirodniku podana w angstromach (Å).



Rycina 6.25. Widmo EPR próbki **6.30-PS**, o stężeniu 5.2 mM dirodnika w polistyrenie. W prawym górnym rogu sygnał od przejścia zabronionego ($\Delta m_s = 2$). Czarną linią oznaczono widmo EPR otrzymane eksperymentalnie, linią czerwoną widmo symulowane, natomiast linią niebieską różnicę pomiędzy nimi.

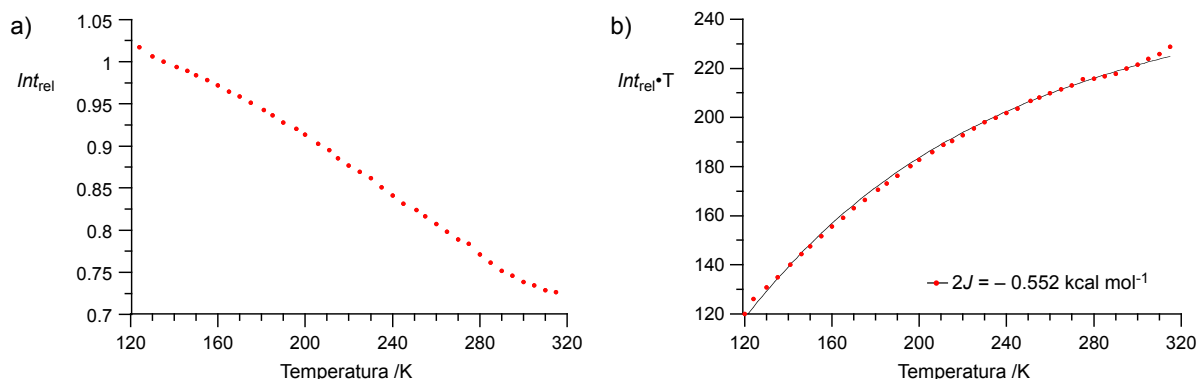
W kolejnym etapie pomiarów, zbadano zmiany w intensywności sygnału EPR w zakresie temperatur 120 – 320 K i wykreślono zależność iloczynu intensywności sygnału i temperatury od temperatury, $\text{Int} \times T = f(T)$, (Ryc. 6.26). Iloczyn $\text{Int} \times T$ jest proporcjonalny do iloczynu χT . Następnie dopasowano (dofitowano) do otrzymanych wyników eksperymentalnych zmodyfikowane równanie funkcji Bleaney’a-Bowersa (Wzór 13),²⁰ z których można wyznaczyć spinowe oddziaływania wymiany (całka wymiany J , Wzór 14).

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \left(\frac{2}{3 + e^{-\frac{2J}{kT}}} \right) (1 - \rho) + \frac{Ng^2\mu_B^2}{2kT} + TIP(1 - \rho) \quad (13)$$

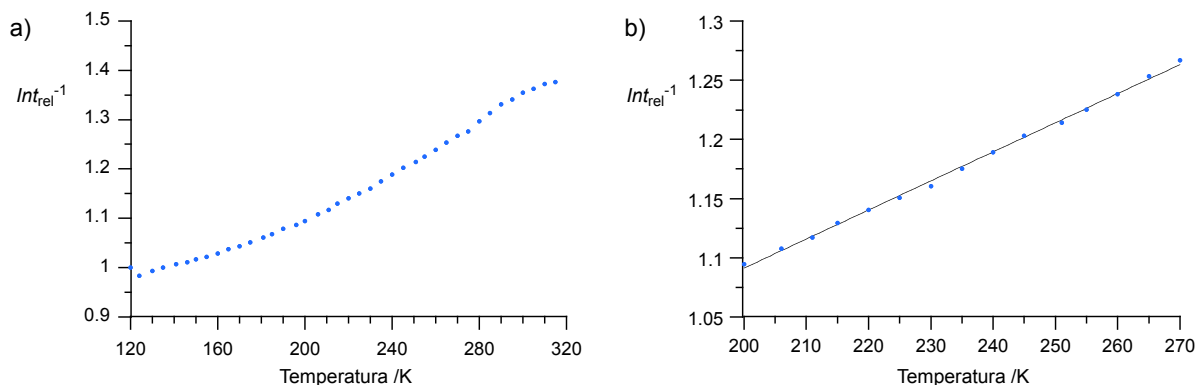
gdzie: ρ – zanieczyszczenie pochodzące od monorodnika $s = 1/2$, TIP – temperaturowo niezależny paramagnetyzm spowodowany niską energią przejścia singlet – triplet gap.

Stanem podstawowym układu jest zawsze stan o najniższej energii, dlatego, zgodnie ze Wzorem 14, stan singletowy będzie przyjmował ujemne wartości całki wymiany, $J < 0$, natomiast stan trypletowy – dodatnie wartości $J > 0$.¹⁹

$$\Delta E_{S-T} = E_S - E_T = 2J \quad (14)$$



Rycina 6.26. (a) Wykres zależności względnej intensywności sygnału EPR, Int_{rel} , od temperatury, gdzie: $Int_{rel} = Int / Int_{120K}$ oraz (b) wykres funkcji $Int_{rel} \times T(T)$, dla próbki dirodnika w matrycy polistyrenowej **6.30-PS** (czerwone punkty) oraz dopasowana funkcja Bleaney'a – Bowersa (czarna krzywa, wzór 13), $r^2 = 0.998$.



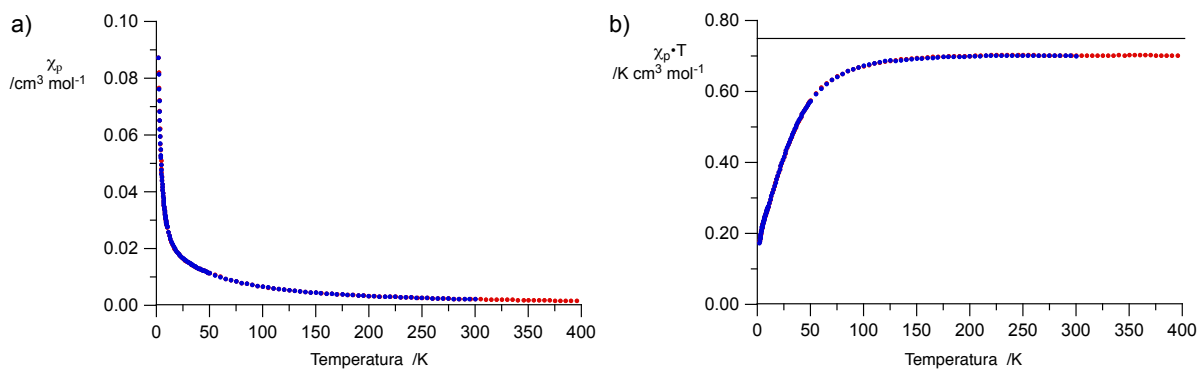
Rycina 6.27. (a) Wykres funkcji $Int_{rel}^{-1}(T)$ dla próbki **6.30-PS**. (b) Najlepiej dopasowana funkcja dla zakresu temperaturowego 200–270 K: $Int_{rel}^{-1} = 0.599 + 0.00246 \cdot T$, $r^2 = 0.9982$.

Wartość ΔE_{S-T} , odczytana z dofitowanej funkcji o Wzorze 13 (czerwona krzywa), wskazała ujemną wartość całki wymiany, równą $2J = -0.552 \text{ kcal mol}^{-1}$, sugerując iż niższym energetycznie stanem podstawowym jest stan singletowy. Ponadto, liniowa ekstrapolacja prostej $1/Int_{rel}(T)$ do osi odciętej wskazała wynik o ujemnej wartości θ , typowy dla oddziaływań antyferromagnetycznych (antyrownoległe porządkowanie spinów, stan singletowy, $\uparrow\downarrow$).

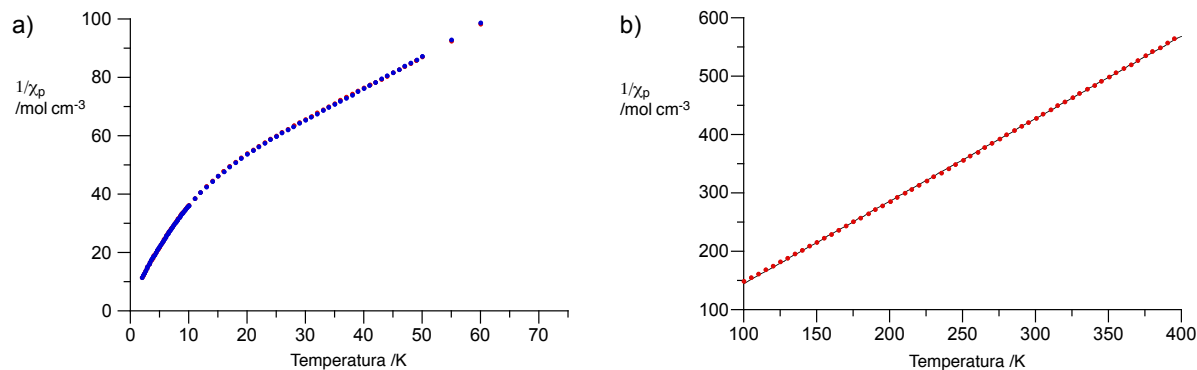
$$\chi = \frac{C}{T} - \frac{C}{\theta} \quad (5)$$

gdzie: $\theta > 0$ (oddziaływania ferromagnetyczne) lub $\theta < 0$ (antyferromagnetyczne).

Co więcej, wykresy funkcji $Int_{rel}(T)$, $Int_{rel}T(T)$ oraz $1/Int_{rel}(T)$ przedstawione na Ryc. 6.26 i 6.27, były zbieżne z odpowiadającymi im funkcjami $\chi_p(T)$, $\chi_p T(T)$ oraz $1/\chi_p(T)$ otrzymanymi z analizy pomiarów magnetycznych techniką SQUID pokazanymi na Ryc. 6.28 i 6.29. Analiza właściwości magnetycznych SQUID dla pochodnej **6.30** potwierdziła antyferromagnetyczny charakter oddziaływań dwóch spinów (Ryc. 6.28). Także w tym przypadku, liniowa ekstrapolacja prostej przecina oś temperatury w wartości ujemnej, w punkcie $\theta = -3.1$ K (Ryc. 6.29) sugerując antyferromagnetyczne oddziaływania wymiany spinowej.



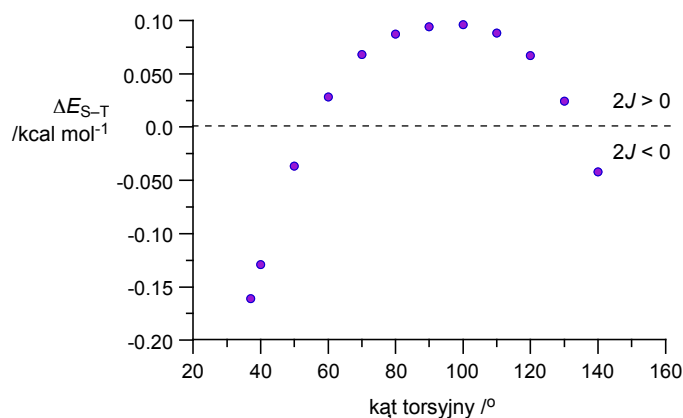
Rycina 6.28. (a) Wykresy funkcji $\chi_p(T)$ dla dirodnika **6.30** w cyklu chłodzenia (punkty niebieskie) i grzania (punkty czerwone) po odjęciu podatności diamagnetycznej $\chi_{dia} = -4.37 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$. (a) Wykres χ_p vs T oraz (b) wykres $\chi_p \cdot T$ vs T . Linia pozioma wyznacza wartość $0.75 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ dla dwóch idealnych spinów $1/2$.



Rycina 6.29. Wykres funkcji $1/\chi_p(T)$ dla dirodnika **6.30** w dwóch zakresach temperaturowych dla (a) cyklu chłodzenia (punkty niebieskie) oraz (b) cyklu grzania (punkty czerwone). Najlepiej dopasowana funkcja (odwrotność funkcji pokazanej we Wzorze 5) przyjmuje postać: $1/\chi_p = T \cdot 1.412 + 4.36$, $r^2 = 0.9999$. $\theta = -3.1(3) \text{ K}$.

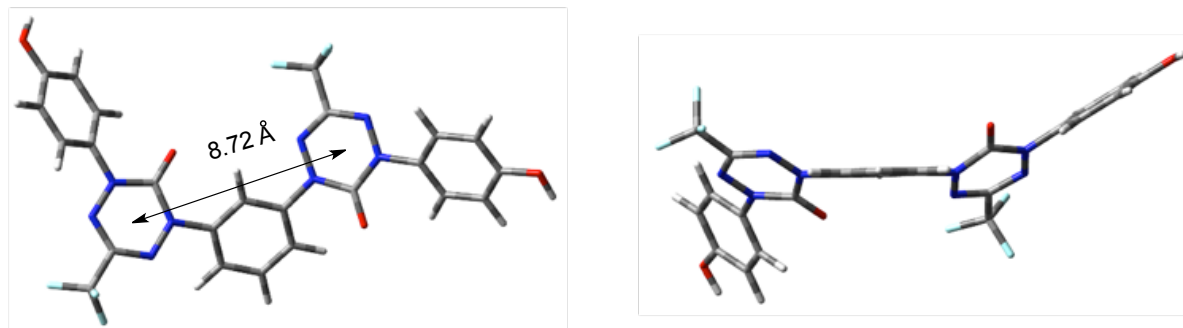
Podsumowując, z analizy wyników pomiaru EPR oraz SQUID wynika, że dirodnik **6.30** posiada singletowy stan podstawowy z charakterystycznym, dla dirodników w stanie trypletowym, sygnałem od przejścia zabronionego $\Delta m_s = 2$ (Ryc. 6.25).

Co ciekawe, modelowanie strukturalne metodą UB3LYP/6-31G(2d,p) przeprowadzone na pochodnej **6.31** wykazało, że topologia tego układu posiada dużą swobodę konformacyjną, a to sprawia, że oczekiwany stan trypletowy dirodnika istnieje w konkretnym ograniczonym przedziale wartości kąta torsyjnego N-N-C(H)-C(H) (Ryc. 6.30). Stąd, analiza obliczeń modelowania wskazała, że stan podstawowy dirodnika może być geometrycznie kontrolowany w taki sposób, że dla zakresu kątów od 37 do 50° i 140° dirodnik przyjmował singletowy stan podstawowy ($2J < 0$), a dla kątów od 60 do 130° trypletowy stan podstawowy ($2J > 0$).

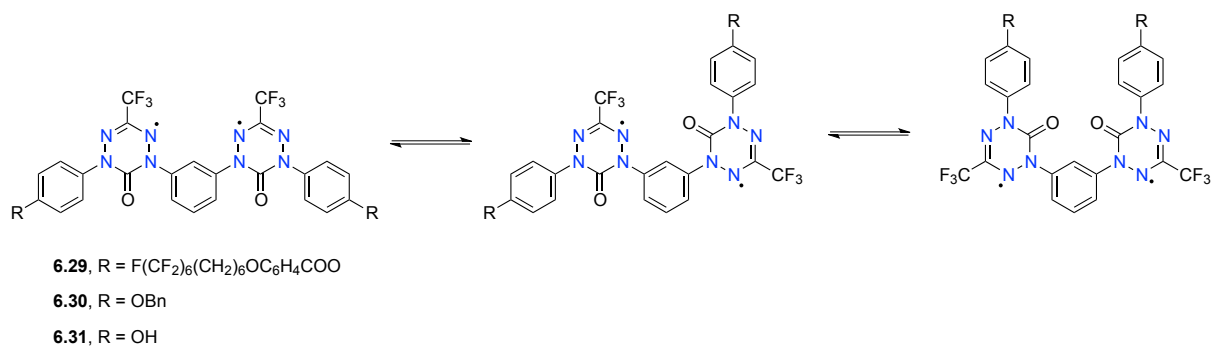


Rycina 6.30. Wykres zależności energii przejścia singlet–tryplet od kąta torsyjnego N-N-C(H)-C(H) dla pochodnej **6.31**. Stan podstawowy dirodnika **6.31** jest geometrycznie kontrolowany: singlet ($2J < 0$) dla zakresu kątów od 37 do 50° i 140° oraz tryplet ($2J > 0$) dla kątów od 60 do 130°.

Na poniższej ilustracji zaprezentowano model zoptymalizowanej geometrii molekuly **6.31** w minimum konformacyjnym układu (Ryc. 6.31). Duża swoboda konformacyjna rdzenia może powodować wzrost elastyczności rdzenia molekuly i obniżenie anizotropii kształtu cząsteczki, dlatego oba te czynniki w dużej mierze przyczyniają się do braku właściwości ciekłokrystalicznych zgęstowionej pochodnej **6.29**. Konformacyjnie elastyczny rdzeń prezentowanych dirodników 6-oksowerdazyliowych może przyjmować trzy podstawowe kształty przedstawione na Ryc. 6.32, z których najbardziej faworyzowanym konformerem w oparciu o obliczenia DFT (modelowanie strukturalne) jest ten pokazany na Ryc. 6.31.



Rycina 6.31. Model zoptymalizowanej geometrii molekuly **6.31** w minimum konformacyjnym przedstawiony w dwóch perspektywach. Stanem podstawowym dirodnika **6.31** jest otwarty singlet, wynikający z dużej swobody konformacyjnej układu.



Rycina 6.32. Trzy podstawowe możliwe konformacje rdzenia dirodnika 6-oksowerdazyli

Wyniki badań zawarto w przygotowanej publikacji²¹ pt. „Mesogenic behavior of a verdazyl diradical: towards organic high-spin liquid crystals”.

6.3. Podsumowanie i wnioski

Rodniki są aktywnymi elementami strukturalnymi wykorzystywanymi do sterowania właściwościami materiałów ciekłokrystalicznych. Podczas gdy rodniki zlokalizowane, stosowane w ciekłych kryształach, mogą pełnić funkcje znaczników spinowych nadając materiałom ciekłokrystalicznym właściwości ferroelektryczne, elektrooptyczne i magnetooptyczne, rodniki 6-oksowerdazyłowe i 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłowe z rozbudowanym układem π -elektronowym mogą być wykorzystane w szeroko pojętej elektronice molekularnej. Podczas projektowania samoorganizujących się materiałów paramagnetycznych należy dążyć do umieszczenia rodnika w centrum sztywnego rdzenia molekuly. Taka budowa sprzyja nakładaniu się rdzeni molekuł w fazie ciekłokrystalicznej i może prowadzić do tworzenia silnych międzycząsteczkowych oddziaływań spinowych.

W niniejszej pracy doktorskiej zbadano wpływ efektów konformacyjnych rdzenia heterocykla 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłowego na stabilność fazy kolumnowej półdyskotycznych izomerów strukturalnych. Analiza wyników pomiarów czystych pochodnych jak i mieszanin dwuskładnikowych wykazała, że konformacja sterycznie dużych podstawników tridodecyloksyfenylowych ma dominujący wpływ na stabilność fazy kolumnowej.

W poszukiwaniu wysoce zorganizowanych faz ciekłokrystalicznych zsyntezowano i zbadano nową klasę mezogenów 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłowych o architekturze zgięto-rdzeniowej. Otrzymano dwie serie pochodnych, w których pierwsza zawierała molekuly o symetrycznych ramionach, natomiast w drugiej serii molekuly posiadały ramiona o różnej długości. Właściwości ciekłokrystaliczne wykazywały tylko pochodne zawierające co najmniej jeden perfluoroheksyłowy fragment w łańcuchu alkoksylowym. Analiza optyczna oraz rentgenograficzna wykazały smektyczny (SmA) charakter fazy. Dla najniższej klarującej pochodnej, wykonano badania magnetyczne metodą spektroskopii EPR w całym zakresie temperaturowym przemian fazowych. Analiza wykazała idealne zachowanie paramagnetyczne materiału zgodne z prawem Curie, które zostało potwierdzone techniką SQUID. Oznacza to brak silnych międzymolekularnych oddziaływań spinowych spowodowany zawadą steryczną wynikającą ze skrzywienia pierścienia fenyłowego na atomie azotu w pozycji N(1).

W tym miejscu należy także wspomnieć o mezogennej pochodnej płaskiego rodnika Blattera o architekturze zgięto-rdzeniowej **6.9[12,12]**, tworzącej fazę bananową B₂, którą zsyntezowano według procedury opracowanej przez dr Shivakumar'a, oraz zbadano zmiany we właściwościach magnetycznych, zachodzące podczas przejść fazowych, przy pomocy temperaturowego pomiaru spektroskopowego EPR w cyklu grzania i chłodzenia czystego związku. Analiza wyników pomiaru

wykazała silne antyferromagnetyczne oddziaływania wymiany spinowej w fazie X. To oznacza, że płaska struktura rdzenia mezogenu **6.9**[12,12] spowodowała zbliżenie się aktywnych centrów rodniowych sąsiednich molekuł i wytworzenie silnych oddziaływań międzymolekularnych.

Otrzymano oraz zbadano serię dyskopodobnych pochodnych bi- i tri-rodników benzo[e][1,2,4]triazynylowych, tworzących fazy kolumnowe. Wszystkie pochodne birodnikowe oraz jedna pochodna trirodnikowa sfunkcjonalizowana w pozycji C(3) wykazywały dwójłomne, enantiotropowe fazy ciekłokrystaliczne poniżej 150 °C. Pomiary rentgenograficzne (proszkowy XRD) wykazały uporządkowaną „ordered” fazę kolumnową rektangularną, Col_{r(o)}, dla C(3)-sfunkcjonalizowanej pochodnej birodnika oraz fazy kolumnowe rektangularne (Col_r) dla pozostałych dwóch izomerycznych pochodnych N(1) oraz C(6). Analiza struktury supramolekularnej pochodnej o architekturze superdysku, zawierającej trzy centra paramagnetyczne połączone przez pozycje C(3) heterocykli benzo[e][1,2,4]triazynyli, wykazała kolumnowy heksagonalny typ fazy LC o dobrze zdefiniowanej sieci kolumn. Dla wszystkich ciekłokrystalicznych rodniów obu serii przeprowadzono temperaturowe pomiary EPR. Analiza wyników pomiarów EPR dla birodnika **6.22**[3] wykazała antyferromagnetyczne oddziaływania wymiany w fazie Col_{r(o)}, związku.

Otrzymano zgięto-rdzeniową pochodną dirodnika 6-oksowerdazyliowego **6.29** oraz zbadano jej właściwości w mezogennych mieszaninach dwuskładnikowych, przy czym czysty związek nie wykazywał cech mezomorficznych. W obu seriach mieszanin dirodnik destabilizował fazy ciekłokrystaliczne matryc. Pomiary magnetyczne EPR dla wybranej pochodnej **6.30** wykonane w matrycy polistyrenowej **6.30-PS**, pokazały charakterystyczny dla stanu trypletowego sygnał w połowie pola. Z drugiej strony analiza danych EPR wsparta danymi z symulacji spektrum wykazała singletowy stan podstawowy dirodnika z $\Delta E_{S-T} = -0.552 \text{ kcal mol}^{-1}$. Badania magnetyczne techniką SQUID dla czystej substancji potwierdziły singletowy stan podstawowy dirodnika **6.30**. Struktura dirodnika 6-oksowerdazyli wskazuje na dużą swobodę konformacyjną struktury, która może bezpośrednio wpływać na stan podstawowy dirodnika poprzez modulacje wartości kąta torsyjnego pierścienia werdazyli w płaszczyźnie molekuly. Stąd, w zależności od skręcenia płaszczyzny pierścienia werdazyliowych dirodnik może posiadać, albo singletowy, albo trypletowy stan podstawowy. Wyniki wskazują na otwarto-powłokowy stan singletowy wynikający z ułożenia pierścieni tetrazyny względem centralnego pierścienia benzenowego.

Rodnik 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowy stanowi doskonały blok budulcowy do projektowania ciekłych kryształów zarówno o architekturze dyskotycznej, jak i zgięto-rdzeniowej. Jego wyjątkowo wysoka stabilność pozwala na dokonywanie podstawowych transformacji grup funkcyjnych, bez rozkładu rodniaka.

Zaprezentowane badania, potwierdzają hipotezę, że kontrolując strukturę molekularną mezogenów, można wpływać na stabilność oraz stopień zorganizowania faz ciekłokrystalicznych, a zatem można osiągać zamierzone właściwości magnetyczne materiału. Otrzymane wyniki sugerują, że mezogeny posiadające płaską strukturę rdzenia opartą na pochodnych rodnika 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłowego wykazują bardziej zorganizowane fazy ciekłokrystaliczne i silniejsze międzymolekularne oddziaływania spinowo-spinowe. Powodem takiego zachowania są prawdopodobnie mniejsze odległości międzymolekularne i gęstsze upakowanie molekuł w fazie ciekłokrystalicznej, wynikające z płaskiej geometrii rdzenia mezogenu.

Kolejnym etapem rozwoju badań nad mezogennymi pochodnymi rodnika 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłu, powinny być pochodne dyskotyczne oparte na płaskim rodniku Blattera, a także pochodne dyskotyczne sfunkcjonalizowane wielopierścieniowymi fragmentami aromatycznymi, o potwierdzonych właściwościach przewodzących. Zadanie to jest ostatnim z zaplanowanych celów w Projekcie pt. „*Magnetic behavior and phase stability in discotic benzo[*e*][1,2,4]triazinyl derivatives*”, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki (grant Preludium 13). Innym niezwykle istotnym celem badań Zespołu w najbliższym czasie, będzie wprowadzenie fragmentu wysoko-spinowego do rdzenia mezogenu. Takim funkcjonalnym elementem rdzenia mogą być np. pochodne dirodnika 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłowego.

Przedstawione wyniki badań pokazują bogactwo architektur molekularnych, opartych na rodniku 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłowym, sprzyjających tworzeniu się samoorganizujących, paramagnetycznych faz ciekłokrystalicznych. Uzyskane wyniki stanowią znaczący wkład w badania nad zdelokalizowanymi rodnikami ciekłokrystalicznymi i wyznaczają dalszy kierunek rozwoju paramagnetycznych ciekłych kryształów, które będą zawierały wysoko-spinowy rdzeń molekularny.

6.4. Część eksperymentalna

6.4.1. Informacje ogólne

- Handlowo dostępne rozpuszczalniki, odczynniki nieorganiczne oraz organiczne związki wyjściowe (Aldrich, Fluorochem) użyto bez dodatkowego oczyszczania;
- Analizy elementarne wykonano na *Vario EL III* (Elementar Analysensysteme GmbH);
- Widma absorpcji w podczerwieni (IR) wykonano za pomocą spektrofotometru *FT-IR NEXUS* w KBr; położenie pasm absorpcji wyrażono w cm^{-1} ;
- Widma NMR wykonano za pomocą spektrometru Bruker AVIII 600, stosując jako rozpuszczalnik CDCl_3 lub $\text{DMSO-}d_6$ (^1H NMR, $\delta = 2.50$ ppm [$\text{DMSO-}d_6$], $\delta = 7.26$ ppm [CDCl_3]; ^{13}C NMR, $\delta = 39.52$ ppm [$\text{DMSO-}d_6$], $\delta = 77.0$ [CDCl_3]). Wartości przesunięć chemicznych wyrażono w [ppm], a stałe sprzężenia J w [Hz]. Multipletowość sygnałów oznaczono skrótami odpowiednio: *s*-singlet, *d*-dublet, *t*-triplet, *q*-kwartet, itd.;
- Analizę termiczną wykonano przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego *Mettler DSC-1* z prędkością grzania/chłodzenia 5 K min^{-1} ;
- Analizę optyczną związków wykonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Opta-Tech;
- Widma MS wykonane zostały techniką MALDI przy użyciu spektrometru *Voyager-Elite*;
- W technikach chromatograficznych stosowano podłoża Merck lub Fluka;
- Chlorki kwasowe przygotowano z odpowiednich kwasów karboksylowych w reakcji z niewielkim nadmiarem chlorku tionylu, w obecności katalitycznych ilości suchego DMF, w bezwodnym dichlorometanie;
- Suchy dichlorometan został wydestylowany z nad CaH_2 i przechowywany w atmosferze gazu obojętnego.
- Reakcje były prowadzone w kolbach, uprzednio przemytych stężonym kwasem azotowym (V), w celu usunięcia śladowych ilości metali.
- Wszystkie czynności związane z przenoszeniem związków wykonywane były przy użyciu plastikowych szpatulek.

- Średniociśnieniowe reakcje uwodornienia prowadzono przy użyciu *3911 Shaker Hydrogenation Apparatus* (Parr Instrument Company).
- Pomiary spektroskopowe EPR prowadzono przy użyciu spektrometru Bruker Nano-EMX.
- Pomiary podatności magnetycznej metodą Evansa wykonano za pomocą spektrometru Bruker AVIII 600, stosując jako rozpuszczalnik do „lockowania” mieszaninę DMSO- d_6 i D_2O 2:1. Pomiary stężeniowe wykonywano w temperaturze 299 K. Dokładna częstotliwość aparatu: 600.26 MHz.

6.4.2. Wyznaczanie efektywnego momentu magnetycznego rodnika Blattera metodą Evansa

Przygotowanie próbki do pomiaru spektroskopowego 1H NMR:

Do rurki NMR zawierającej roztwór o znanym stężeniu rodnika Blattera w roztworze 0.1% tetrametylosilanu (TMS) w chlorobenzenie, włożono dwie kapilary – pierwszą, wypełnioną roztworem 1% TMSu w chlorobenzenie oraz drugą, zawierającą mieszaninę DMSO- d_6 i D_2O w proporcji 2:1 (do lockowania sygnału). Dokładne stężenia rodnika sporządzono, ważąc dodawany rozpuszczalnik. Stężenia molowe roztworów wyznaczono uwzględniając gęstość chlorobenzenu w temperaturze pomiaru 1H NMR ($T = 299$ K, $d = 1.1001$ g cm $^{-3}$).

Zgodnie z opisem sporządzono cztery roztwory rodnika Blattera w zakresie stężeń od 0.417×10^{-5} do 3.122×10^{-5} (Tabela 6.5) i tak przygotowane próbki zmierzono techniką spektroskopii 1H NMR. Następnie, podczas opracowania wyników pomiaru wyznaczono różnicę przesunięć chemicznych ($\Delta\delta$) między sygnałami pochodzącymi od protonów TMS w kapilarze i roztworze z rodnikiem Blattera (Tabela 6.5 oraz Ryc. 6.33a).

Analiza danych pomiarów wykazała proporcjonalną, liniową zależność przesunięć chemicznych TMS od zawartości rodnika Blattera w badanych zakresach stężeń roztworów (Ryc. 6.33b). Wartości totalnej molowej podatności magnetycznej (χ_M), molowej podatności paramagnetycznej (χ_p), oraz efektywnego momentu magnetycznego (μ_{eff}) obliczono korzystając, odpowiednio, ze Wzorów 10, 3 i 11. Korektę diamagnetyczną obliczono ze stabelaryzowanych stałych Pascala,²² która dla rodnika Blattera ($C_{19}H_{14}N_3\bullet$) przyjmuje wartość $\chi_{dia} = -1.734 \times 10^{-4}$ emu mol $^{-1}$ (χ_{dia} dla: $C_{(ring)} = -6.24 \times 10^{-6}$; $H = -2.93 \times 10^{-6}$; $N_{(ring)} = -4.61 \times 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$). Podane średnie wartości χ_p oraz μ_{eff} , wraz z błędem pomiaru policzono przy użyciu wykresów zależności χ_M i μ_{eff} od stężenia rodnika

Blattera (Ryc. 6.34). Stąd średnie wartości χ_M , χ_p i μ_{eff} wyniosły odpowiednio: $1.152 \times 10^{-3} \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $1.32 \times 10^{-3} \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ oraz 1.79 ± 0.03 .

$$\chi_M = \chi_p + \chi_{dia} \quad (3)$$

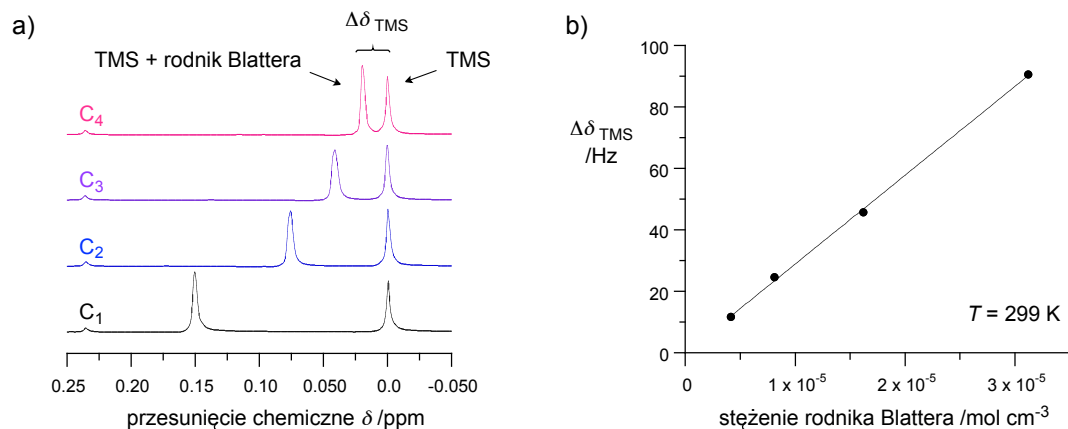
$$\chi_M = \frac{3\Delta f}{4\pi Fc} \quad (10)$$

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A\mu_B^2} T \chi_p} = 2.84 \sqrt{T \chi_p} \quad (11)$$

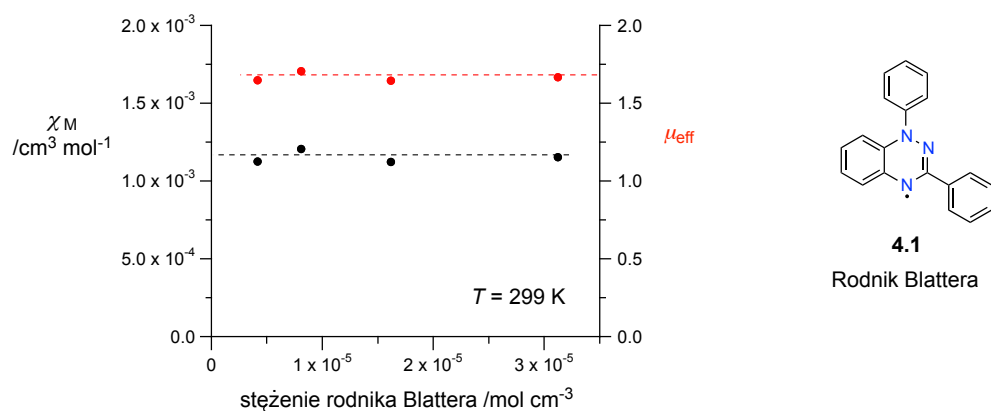
Wyliczona wartość efektywnego momentu magnetycznego dla rodnika Blattera wynosiła $\mu_{\text{eff}} = 1.79 \pm 0.03$. Wartość ta jest spójna z wartościami μ_{eff} dla układów zawierających jeden niesparowany spin, która wynosi ok. 1.73. Odchylenie najprawdopodobniej pochodzi od błędu szacowania podatności diamagnetycznej ze stałych Pascala.

Tabela 6.5. Wartości przesunięć chemicznych sygnału od protonów TMSu w roztworach rodnika Blattera, oraz wyliczona podatność paramagnetyczna i efektywny moment magnetyczny rodnika.

Stężenie rodnika $\times 10^{-5} / \text{mol cm}^{-3}$	Przesunięcie chemiczne TMS $\Delta\delta / \text{Hz}$	Średnia podatność paramagnetyczna $\chi_p / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	Średni efektywny moment magnetyczny μ_{eff}
$C_1 = 3.122$	90.6	$\chi_p = 1.32 \times 10^{-3} \pm 0.04 \times 10^{-3}$	$\mu_{\text{eff}} = 1.79 \pm 0.03$
$C_2 = 1.620$	45.7		
$C_3 = 0.812$	24.6		
$C_4 = 0.417$	11.8		



Rycina 6.33. (a) Widma ^1H NMR ukazujące różnice położenia sygnału pochodzącego od TMSu w obecności rodnika Blattera w różnych stężeniach oraz (b) wykres zależności przesunięcia chemicznego sygnału TMS od stężenia rodnika Blattera w roztworze.



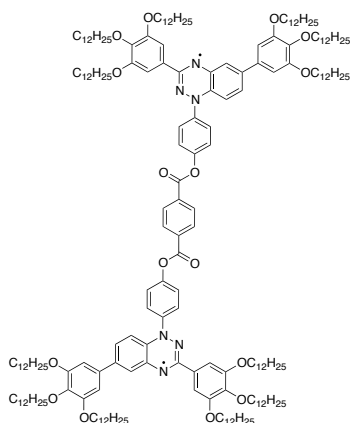
Rycina 6.34. Wykres zależności podatności magnetycznej oraz efektywnego momentu magnetycznego od stężenia rodnika Blattera w temperaturze 299 K.

6.4.3. Synteza dyskotycznych birodników 6.22[n] i trirodników 6.23[n] pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu

Ogólna metoda otrzymywania birodników 6.22[n] oraz trirodników 6.23[n].

Do mieszaniny odpowiedniego fenolu **6.25[n]** (2.2 ekwiw. w stosunku do dichloru kwasowego oraz 3.3 ekwiw. do trichloru kwasowego) i chlorku kwasowego (benzeno-1,4-dikarboksylowego lub benzeno-1,3,5-trikarboksylowego) w suchym CH_2Cl_2 (5 mL) dodano nadmiar DMAP (1.2 ekwiw. na każdą grupę COCl w chlorku kwasowym) i reakcję prowadzono przez 2 dni w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu, monitorując postęp reakcji przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej. Mieszaninę rozcieńczono chlorkiem metylenu i dwukrotnie przemyto wodą. Warstwę organiczną wysuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 i odparowano rozpuszczalniki. Surowe produkty oczyszczono stosując chromatografię kolumnową przy użyciu deaktywowanego roztworem 2% Et_3N w CH_2Cl_2 tlenku krzemu ($\text{SiO}_2(\text{pass})$, CH_2Cl_2 :pentan 1:2) otrzymując czyste produkty z typowymi wydajnościami 67–86%. Analitycznie czyste produkty otrzymano przez kilkukrotną (3-6 razy) rekrytalizację związków z mieszaniny CH_2Cl_2 :MeCN.

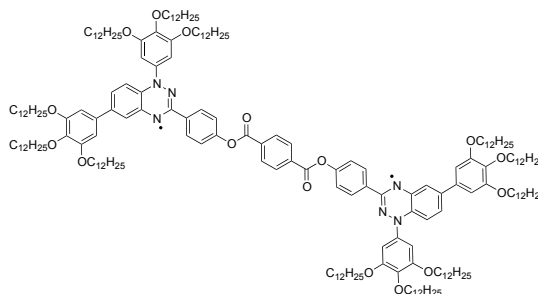
Tereftalan di{4-[3,6-bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]-triazyn-4-yl-1-fenylo]} (6.22[1])



Związek **6.22[1]** otrzymano w wyniku estryfikacji fenolu **6.25[1]** chlorkiem tereftalowym;

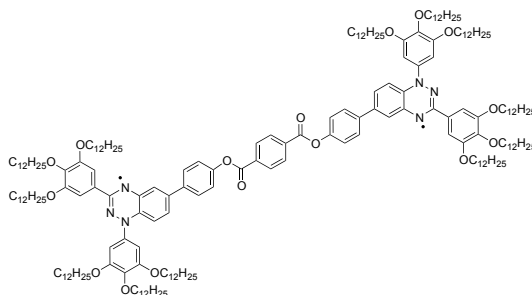
ciemnobrązowe ciało stałe; wydajność: 227 mg (86%). IR (KBr) ν 2920, 2850, 1743, 1584, 1468, 1378, 1334, 1241, 1192, 1116 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 3095.3 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{202}\text{H}_{326}\text{N}_6\text{O}_{16}$: C, 78.40; H, 10.62; N, 2.72. Znaleziono: C, 78.44; H, 10.47; N, 2.71.

Tereftalan di{4-[1,6-bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]-triazyn-4-ylo-3-fenylo]} (6.22[3])



Związek **6.22[3]** otrzymano w wyniku estryfikacji fenolu **6.25[3]** chlorkiem tereftalowym; brązowe ciało stałe; wydajność: 205 mg (86%). IR (KBr) ν 2920, 2851, 1745, 1592, 1469, 1265, 1116 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 3094.7 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{202}\text{H}_{326}\text{N}_6\text{O}_{16}$: C, 78.40; H, 10.62; N, 2.72. Znaleziono: C, 78.38; H, 10.55; N, 2.66.

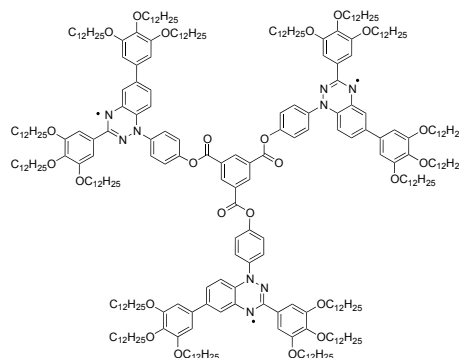
Tereftalan di{4-[1,3-bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]-triazyn-4-ylo-6-fenylo]} (6.22[6])



Związek **6.22[6]** otrzymano w wyniku estryfikacji fenolu **6.25[6]** chlorkiem tereftalowym; brązowo-zielone ciało stałe; wydajność: 78 mg (67%). IR (KBr) ν 2923, 2852, 1740, 1593, 1468, 1380, 1268,

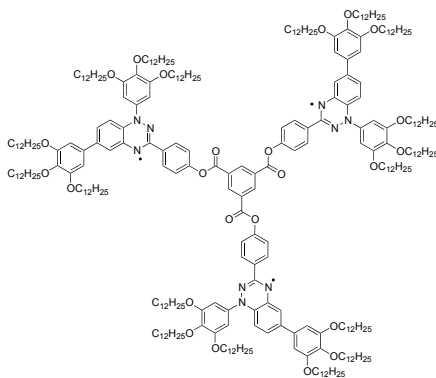
1206, 1120 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 3092.7 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{202}\text{H}_{326}\text{N}_6\text{O}_{16}$: C, 78.40; H, 10.62; N, 2.72. Znaleziono: C, 78.35; H, 10.57; N, 2.72.

1,3,5-Benzenotrikarboksylan tri{4-[3,6-bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylo-1-fenylo]} (6.23[1])



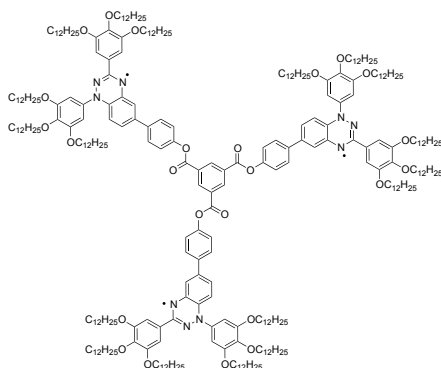
Związek **6.23[1]** otrzymano w wyniku estryfikacji fenolu **6.22[1]** chlorkiem kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego; brązowe ciało stałe; wydajność: 218 mg (74%). T.t. 43 °C. IR (KBr) ν 2923, 2853, 2361, 1750, 1585, 1502, 1468, 1378, 1333, 1220, 1116 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 4603.3 (18, $[\text{M}]^+$), 3215.0 (100). Anal. Element. dla $\text{C}_{300}\text{H}_{486}\text{N}_9\text{O}_{24}$: C, 78.28; H, 10.64; N, 2.74. Znaleziono: C, 78.46; H, 10.48; N, 2.64.

1,3,5-Benzenotrikarboksylan tri{4-[1,6-bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylo-3-fenylo]} (6.23[3])



Związek **6.23[3]** otrzymano w wyniku estryfikacji fenolu **6.25[3]** chlorkiem kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego; brązowe ciało stałe; wydajność: 224 mg (76%). IR (KBr) ν 2921, 2852, 1749, 1593, 1468, 1436, 1224, 1116 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 4600.0 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{300}\text{H}_{486}\text{N}_9\text{O}_{24}$: C, 78.28; H, 10.64; N, 2.74. Znaleziono: C, 78.25; H, 10.42; N, 2.82.

1,3,5-Benzenotrikarboksylan tri{4-[1,3-bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylo-6-fenylo]} (6.23[6])

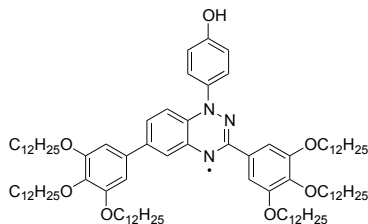


Związek **6.23[6]** otrzymano w wyniku estryfikacji fenolu **6.25[6]** chlorkiem kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego; brązowo-zielone ciało stałe; wydajność: 120 mg (86%). T.t. 105 °C. IR (KBr) ν 2923, 2852, 1751, 1593, 1502, 1468, 1439, 1379, 1227, 1118 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 4601.0 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{300}\text{H}_{486}\text{N}_9\text{O}_{24}$: C, 78.28; H, 10.64; N, 2.74. Znaleziono: C, 78.18; H, 10.66; N, 2.74.

Ogólna metoda otrzymywania fenoli 6.25[n]: deprotekcja eterów benzylowych 6.24[n].

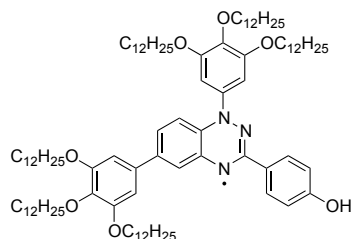
Do zawiesiny 5% Pd/C (20 mol% Pd) w EtOH (15 mL) dodano roztwór benzyloksylowej pochodnej **6.24[n]** (0.445 mmol) w THF (15 mL). Powstałą mieszaninę uwodorniono pod ciśnieniem 50 psi przez noc. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu i utleniano powietrzem do całkowitego utlenienia pomarańczowej formy *leuco* rodnika. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem w chłodnej łaźni wodnej. Otrzymany surowy produkt oczyszczono przepuszczając przez krótką warstwę deaktywowanego żelu krzemionkowego otrzymując czyste fenole **6.25[3]** i **6.25[6]** z typowymi wydajnościami *ca.* 60%. Fenol **6.25[1]** okazał się niezwykle czuły na zmiany pH dlatego mógł zostać wydzielony tylko w surowej formie lub w formie fenolanu o zielonej lub fioletowej barwie.

**1-(4-Hydroksyfenylo)-3,6-bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo-
[e][1,2,4]triazyn-4-yl (6.25[1])**



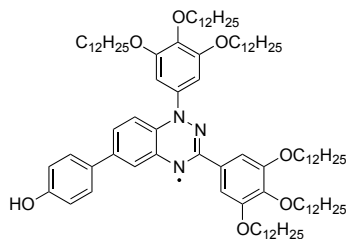
Fenol **6.25[1]** przesączono przez warstwę Celitu[®], rozpuszczalniki odparowano i otrzymany surowy fenol użyto do kolejnego etapu bez dalszego oczyszczania.

**1,6-Bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-3-(4-hydroksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo-
[e][1,2,4]triazyn-4-yl (6.25[3])**



Brązowe ciało stałe; wydajność: 331 mg (50%). T.t. 91–92 °C, IR (KBr) ν 3419, 2920, 2850, 1592, 1468, 1346, 1235, 1115 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1483.5 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{97}\text{H}_{162}\text{N}_3\text{O}_7$: C, 78.59; H, 11.02; N, 2.83. Znaleziono: C, 78.54; H, 11.16; N, 2.60.

**1,3-Bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-6-(4-hydroksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo-
[e][1,2,4]triazyn-4-yl (6.25[6])**



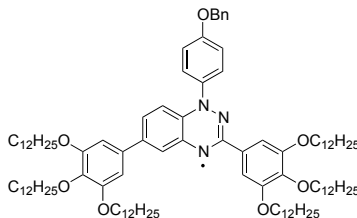
Brązowe ciało stałe; wydajność: 286 mg (43%). T.t. 122–126 °C; IR (KBr) ν 2919, 2849, 1594, 1502, 1467, 1383, 1122 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1483.2 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{97}\text{H}_{162}\text{N}_3\text{O}_7$: C, 78.59; H, 11.02; N, 2.83. Znaleziono: C, 78.50; H, 10.95; N, 2.61.

Ogólna metoda otrzymywania eterów benzylowych 6.24[n]. Azafilowa addycja arylolitu:

Do roztworu odpowiednich pochodnych bromobenzenu (1.00 mmol) w suchym THF (18 mL), wkroplono roztwór *tert*-BuLi (1.7M w pentanie, 1.29 mL, 2.20 mmol) w –25 °C. Uzyskaną mieszaninę mieszano aż do całkowitego zużycia wyjściowego bromku (ok. 20 min), po czym usunięto łaźnię chłodzącą pozwalając mieszaninie powoli się ogrzać do temperatury pokojowej aby rozłożyć nadmiarową ilość *tert*-BuLi. Następnie mieszaninę schłodzono do –40 °C i natychmiast użyto do kolejnego etapu.

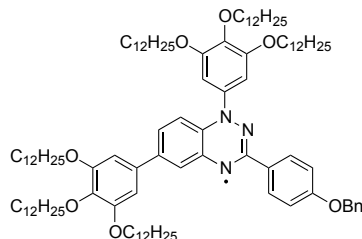
Nadmiar świeżo przygotowanego roztworu arylolitu (*ca.* 0.35-0.40 mmol) w suchym THF wkroplono w 0 °C do energicznie mieszanego roztworu odpowiedniej benzo[*e*][1,2,4]triazyny **4.37** lub **6.26[n]** (0.20 mmol) w suchym THF (4 mL) w atmosferze argonu. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze pokojowej przez 30 min, następnie otwarto na powietrze, rozcieńczono eterem naftowym (*ca.* 25 mL), i mieszaninę kontynuowano przez 1.5 h. Po usunięciu rozpuszczalników pod zmniejszonym ciśnieniem mieszaninę oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO_2 deaktywowany 2% Et_3N w CH_2Cl_2 przed użyciem; eter naftowy/ Et_2O 5:1; wizualizacja w roztworze *p*-anizaldehydu) uzyskując czyste materiały **6.24[1]**, **6.24[3]** i **6.24[6]**, które rekrytalizowano 4-6 razy z mieszaniny MeCN/EtOAc w celu uzyskania analitycznie czystych próbek.

1-(4-Benzyloksyfenylo)-3,6-bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo- [*e*][1,2,4]triazyn-4-yl (**6.24[1]**)



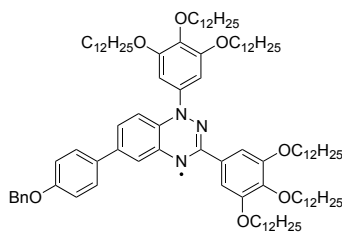
Brązowe ciało stałe; wydajność 267 mg (85%). IR (KBr) ν 2923, 2853, 1593, 1508, 1467, 1379, 1337, 1247, 1115 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1572.7 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{104}\text{H}_{168}\text{N}_3\text{O}_7$: C, 79.44; H, 10.77; N, 2.67. Znaleziono: C, 79.56; H, 11.01; N, 2.63.

1,6-Bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-3-(4-benzylloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo-[e][1,2,4]triazyn-4-yl (6.24[3])



Brązowe ciało stałe; wydajność 220 mg (70%). $R_f = 0.85$ (SiO₂ pass, CH₂Cl₂/pet. ether 1:3). IR (KBr) ν 2918, 2849, 1597, 1469, 1258, 1117 cm⁻¹; MALDI-MS, m/z 1573.2 (100, [M]⁺). Anal. Element. dla C₁₀₄H₁₆₈N₃O₇: C, 79.44; H, 10.77; N, 2.67. Znaleziono: C, 79.56; H, 10.70; N, 2.49.

1,3-Bis(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)-6-(4-benzylloksyfenylo)-1,4-dihydrobenzo-[e][1,2,4]triazyn-4-yl (6.24[6])



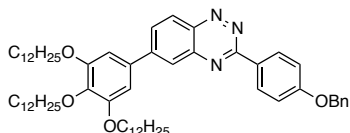
Brązowo-zielone ciało stałe; wydajność 204 mg (65%). IR (KBr) ν 2920, 2850, 1593, 1501, 1468, 1446, 1380, 1230, 1121 cm⁻¹; MALDI-MS, m/z 1571.0 (100, [M]⁺). Anal. Element. dla C₁₀₄H₁₆₈N₃O₇: C, 79.44; H, 10.77; N, 2.67. Znaleziono: C, 79.62; H, 10.79; N, 2.67.

Ogólna metoda otrzymywania 3,6-diarylobenzo[e][1,2,4]triazyn 6.26[n]:

Do odgazowanego roztworu pochodnej 6-bromobenzo[e][1,2,4]triazyny **6.27** lub **6.28** (1.00 mmol), K₂CO₃ (516 mg, 3.73 mmol), i odpowiedniego kwasu boronowego (2.0 mmol; przygotowanego zgodnie z procedurą opisaną we wcześniejszej pracy³) w mieszaninie THF/H₂O (5:2, 25 mL) dodano Pd(PPh₃)₄ (144 mg, 10 mol% w odniesieniu do kwasu boronowego). Mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 24 h, następnie wylano na wodę (70 mL) i ekstrahowano CH₂Cl₂ (3 × 50 mL).

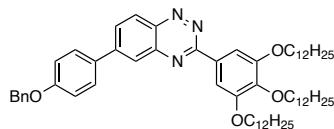
Warstwy organiczne połączono i wysuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 . Rozpuszczalniki usunięto, a surowy produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO_2 , eter naftowy/ CH_2Cl_2 1:1 w gradiencie do czystego CH_2Cl_2) i rekrytalizowano z mieszaniny EtOH/EtOAc otrzymując analitycznie czyste 3,6-diarylobenzo[*e*][1,2,4]triazyny **6.26[3]** oraz **6.26[6]** z bardzo dobrymi wydajnościami.

3-(4-Benzyloksyfenylo)-6-(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)benzo[*e*][1,2,4]triazyna (6.26[3])



Żółte ciało stałe, wydajność: 918 mg (97%). T.t. 92–93 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.51 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 8.02 (dd, J_1 = 8.8, J_2 = 1.8 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.36 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.96 (s, 2H), 5.20 (s, 2H), 4.09 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.90 – 1.83 (m, 4H), 1.83 – 1.75 (m, 2H), 1.56 – 1.46 (m, 4H), 1.43 – 1.35 (m, 2H), 1.27 (s, 48H), 0.87–0.90 (m, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 14.26, 22.85, 26.29, 29.52, 29.56, 29.59, 29.62, 29.78, 29.82, 29.87, 29.91, 29.92, 30.56, 32.09, 32.11, 69.64, 70.31, 73.88, 106.7, 115.4, 125.4, 127.7, 128.3, 128.7, 128.8, 129.8, 129.9, 130.7, 134.0, 136.7, 139.8, 141.7, 145.6, 148.4, 153.9, 160.2, 161.9; IR (KBr) ν 2919, 2850, 2363, 1606, 1468, 1384, 1334, 1274, 1133 cm^{-1} ; EI-MS, m/z 944.7 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{62}\text{H}_{91}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 79.02; H, 9.73; N, 4.46. Znaleziono: C, 78.96; H, 9.73; N, 4.45.

6-(4-Benzyloksyfenylo)-3-(3,4,5-tridodecyloksyfenylo)benzo[*e*][1,2,4]triazyna (6.26[6])

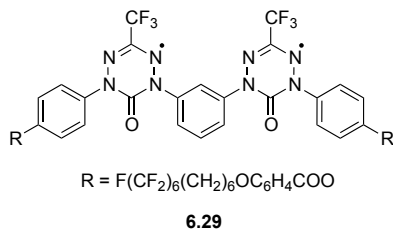


Żółte ciało stałe, wydajność: 800 mg, (85%). T.t. 82–83 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.50 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 8.05 – 8.04 (m, 3H), 7.76 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.39 – 7.33 (m, 1H), 7.14 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 5.17 (s, 2H), 4.18 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 4.10 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.93 – 1.85 (m, 4H), 1.84 – 1.76 (m, 2H), 1.59 – 1.48 (m, 4H), 1.44 – 1.36 (m, 2H), 1.27 (s_{broad} , 48H), 0.92 – 0.84 (m, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 14.3, 22.9, 26.3, 26.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.9, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 30.6, 32.1, 32.1, 69.4, 73.7, 107.3, 115.8, 124.9,

127.6, 128.3, 128.8, 129.1, 129.7, 129.9, 130.6, 131.5, 136.7, 141.6, 141.9, 145.5, 147.7, 153.7, 160.1; IR (KBr) ν 2917, 2848, 1602, 1465, 1426, 1383, 1344, 1237, 1119 cm^{-1} . EI-MS, m/z 944.7 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{62}\text{H}_{91}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 79.02; H, 9.73; N, 4.46. Znaleziono: C, 78.90; H, 9.90; N, 4.43.

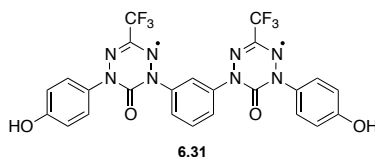
6.4.4. Synteza dirodnika 6-oksowerdazylowego o architekturze zgięto-rdzeniowej

Synteza **1,3-bis{5-[4-(4-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecyloxy)-benzoiloksy)fenylo-6-okso-3-trifluorometylo-1-werdazylo}benzenu (6.29)**



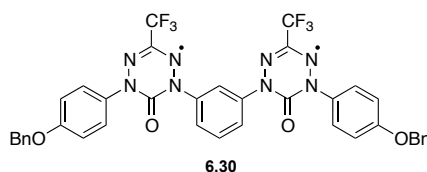
Do mieszaniny świeżo przygotowanego chlorku kwasowego (0.089 mmol, 2.2 equiv.) i 4-*N,N*-dimetylopyrydyny (DMAP) (0.081 mmol) w suchym CH_2Cl_2 (0.5 mL) dodano roztwór bisfenolu **6.31** w suchym CH_2Cl_2 (2 mL) i tak powstałą mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 0.5 h w atmosferze argonu, monitorując przebieg reakcji przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej (TLC, SiO_2 , DCM). Podczas prowadzenia reakcji, różowy roztwór bisfenolu zmienił barwę na czerwoną. Po zakończeniu reakcji fazę organiczną przemyto 3x wodą i wysuszono nad bezwodnym (Na_2SO_4). Środek suszący odsączono a rozpuszczalniki odparowano pod niskim ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczono chromatograficznie (SiO_2 , DCM 100%) otrzymując czysty produkt (47 mg, wydajność 71%), który rekrytalizowano (5x) z mieszaniny MeCN/EtOH (1:1) dając analitycznie czysty produkt **6.29**, w postaci czerwonego pyłu: t.t. 171-172 °C. IR (KBr) ν 2948, 2873, 1735, 1607, 1512, 1258, 1206, 1166, 1067 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1607.3 (100, $[\text{M}-\text{CO}]^+$). Anal. Element. dla $\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{F}_{32}\text{N}_8\text{O}_8$: C, 45.49; H, 2.71; N, 6.85. Znaleziono: C, 45.37; H, 2.74; N, 6.85.

Synteza 1,3-bis[5-(4-hydroksy)fenylo-6-okso-3-trifluorometylo-1-werdazylo]benzenu (6.31)



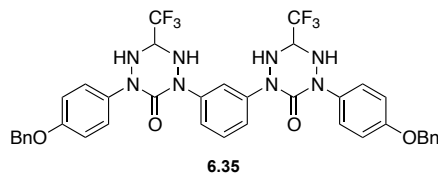
Do zawiesiny 10% Pd/C (130 mg) w EtOH (8 mL) dodano roztwór bisbenzyloksylowej pochodnej rodnika **6.30** (100 mg, 0.169 mmol) w THF (8 mL), i powstałą mieszaninę uwodorniano pod ciśnieniem 55 psi przez 2.5 dnia. Mieszaninę przesączono przez warstwę Celite'u® i utleniono powietrzem (TLC monitoring). Rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem w zimnej łaźni wodnej (ok. 25 °C). Surowy produkt przepuszczono przez krótką warstwę żelu krzemionkowego (SiO₂, DCM:EtOAc 4:1) otrzymując czysty produkt **6.31** (48 mg, wydajność 62%) w postaci różowego ciała stałego: t.t. 137–139 °C. IR (KBr) ν 3443_(szerokie), 2925, 2855, 1721, 1598, 1512, 1441, 1207, 1147 cm⁻¹; MALDI-MS, m/z 565.6 (100, [M-CO]⁺).

Synteza 1,3-bis[5-(4-benzyloksy)fenylo-6-okso-3-trifluorometylo-1-werdazylo]-benzenu (6.30)



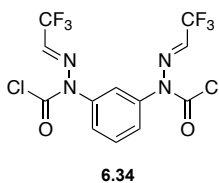
Do roztworu surowej bistetrazyny **6.35** (2.30 g) w CH₂Cl₂ (120 mL), dodano mieszanonę NaIO₄ (2.52 g, 11.78 mmol, 4.0 equiv.) i [Et₄N]⁺Br⁻ (0.25 g, 1.19 mmol, 40 mol%) w H₂O (100 mL) i energicznie mieszano w temperaturze pokojowej przez 48 h (TLC monitoring). Fazę organiczną oddzielono, wysuszono nad bezwodnym Na₂SO₄ i przesączono, a rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt chromatografowano (SiO₂, CH₂Cl₂/pet. ether 5:1) a następnie rekrytalizowano z mieszaniny n-oktan/CH₂Cl₂ dając analitycznie czysty produkt **6.30** (0.60 g, 22 % wydajności dla trzech etapów) w postaci różowego proszku: t.t. 160–162 °C. IR (KBr) ν 1715 (C=O), 1508, 1251, 1202 (C-O), 1144 (CF₃) cm⁻¹; MALDI-MS (m/z): 744.6 (100, [M-CO]⁺). Anal. Element. dla C₃₈H₂₆F₆N₈O₄: C, 59.07; H, 3.39; N, 14.50. Found: C, 58.95; H, 3.50; N, 14.49.

Synteza 1,3-bis[5-(4-benzylloksy)fenylo-6-okso-3-trifluorometylo-1-(tetrahydro-1,2,4,5-tetrazyn-3(2H)-ono)]benzeno (6.35)



Do roztworu świeżo przygotowanego surowego chlorku karbamoilowego **6.34** (1.35 g, 3.19 mmol) w EtOH, dodano chlorowoderek 4-benzylloksyfenylohydrazyny (2.00 g, 7.98 mmol, 2.5 equiv.), a następnie Et₃N (2.66 mL, 19.1 mmol, 6.0 equiv.). Powstałą mieszaninę mieszano w temperaturze 60 °C przez 24 h, po czym schłodzono do temperatury otoczenia, wyhamowano 2% wodnym roztworem HCl i chłodzono przez noc w lodówce. Powstały osad odsączono, przemyto kilkoma porcjami zimnego wodnego roztworu ETOH (1:1) i wysuszono pod próżnią, dając surowy product (2.40 g) w postaci jasno-pomarańczowego ciała stałego. Surową bistetrazynę **6.35** użyto do kolejnego etapu, bez dalszego oczyszczania, ponieważ bistetrazyna ulegała częściowemu spontanicznemu utlenianiu do rodnika.

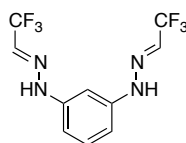
Synteza benzeno-1,3-bis(α-chloroformylohydrazonu) trifluoroacetaldehydu (6.34)



Do roztworu bishydrazonu **6.33** (1.0 g, 3.35 mmol) w suchym CH₂Cl₂ (20 mL) dodano pirydynę (0.7 mL, 8.67 mmol, 2.6 equiv.), a następnie roztwór trifosgeny (2.0 g, 6.74 mmol, 2 equiv.) w suchym CH₂Cl₂ (5 mL). Reakcję mieszano w temperaturze pokojowej przez noc w atmosferze argonu (¹H NMR monitoring) i wyhamowano wodnym roztworem 2% HCl. Mieszanonę ekstrahowano CH₂Cl₂ (2x), warstwę organiczną wysuszono (MgSO₄), a rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem (chłodna łaźnia wodna). Otrzymany pomarańczowy oleisty produkt rozpuszczono w małej ilości CH₂Cl₂ i przepuszczono przez krótką warstwę żelu krzemionkowego dając surowy produkt (1.35 g) w postaci błądo –pomarańczowego oleju. Surowy produkt **6.34**, natychmiast użyto do kolejnego etapu. Próby dokładnego oczyszczenia produktu skutkowały rozkładem związku. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.88

(t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.48 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H), 7.22 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 6.85 (s_{broad}, 2H, =CHCF₃). IR (KBr) ν 3074-2926 (C-H), 1755 (C=O), 1640, 1599 (C=C), 1155 (CF₃) cm⁻¹; EI-MS: m/z dla C₁₂H₆Cl₂F₆N₄O₂: 421.98; Znaleziono: 422 (10 [M]⁺), 63 (100).

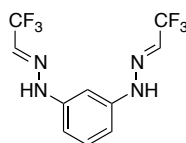
Synteza benzeno-1,3-bishydrazonu trifluoroacetaldehydu (6.33)



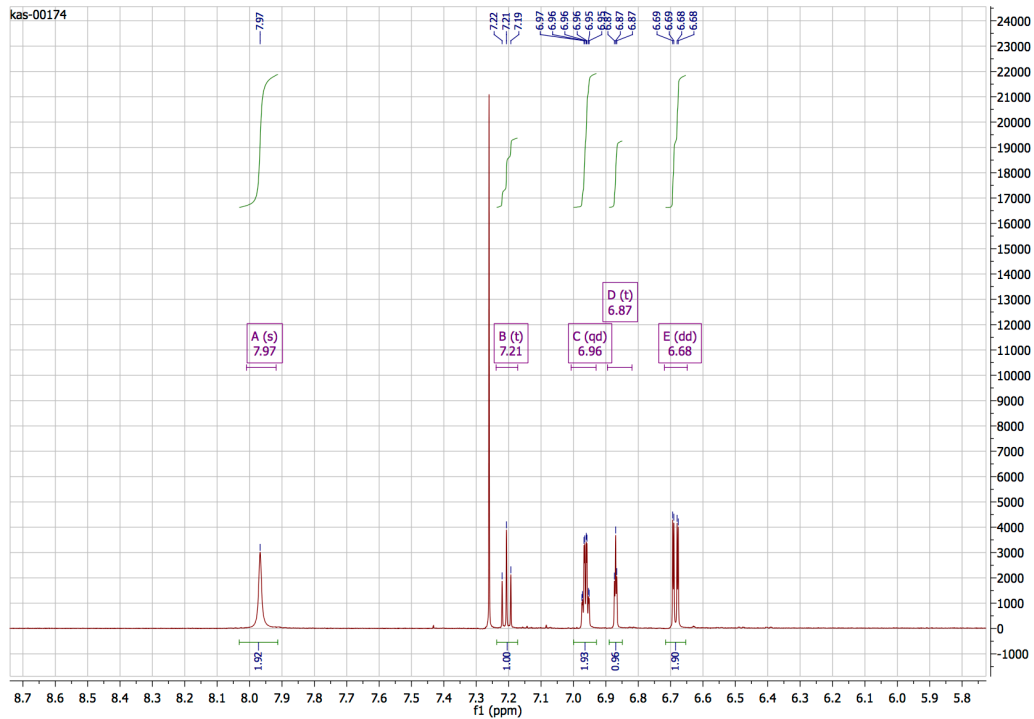
6.33

W wąskiej szklanej tubie zawierającej świeżo aktywowane pokruszone sita molekularne 4 Å dodano 75%-owej czystości chlorowoderek benzeno-1,3-dihydrazyny¹⁷ (**6.32** (750 mg czystej soli, 3.55 mmol) i zalano metanolem. Następnie do mieszaniny dodano 70% wodny roztwór monohydratu trifluoroacetaldehydu (2.04 mL, 17.75 mmol, 5 equiv.). Tubę szczelnie zamknięto i umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 75 °C na noc. Mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej, rozcieńczono CH₂Cl₂ i przepuszczono przez ciekłą warstwę Celite'u. Przesącz przemyto kolejno wodą (1x), wodnym nasyconym roztworem NaHCO₃ (1x), następnie znowu wodą (2x) i solanką. Warstwę organiczną wysuszono nad bezwodnym Na₂SO₄, środek suszący odsączono a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym (SiO₂, 100% CH₂Cl₂, R_f = 0.69) otrzymując czysty produkt **6.33** (885 mg, wydajność 83%) w postaci blado pomarańczowego ciała stałego: t.t. 114–116 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.97 (s, 2H), 7.21 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.96 (qd, $J_1 = 4.0$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 2H), 6.87 (t, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.68 (dd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 2.1$ Hz, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 98.74, 107.45, 122.94, 130.65, 144.05; IR (KBr) ν = 3355, 3308 (N-H), 2929 (C-H), 1607 (C=C), 1116 (CF₃) cm⁻¹; EI-MS: m/z dla C₁₀H₈F₆N₄: 298.07; Znaleziono: 298.00. Anal. Element. dla C₁₀H₈F₆N₄: C, 40.28; H, 2.70; N, 18.79. Znaleziono: C, 40.48; H, 2.90; N, 18.74.

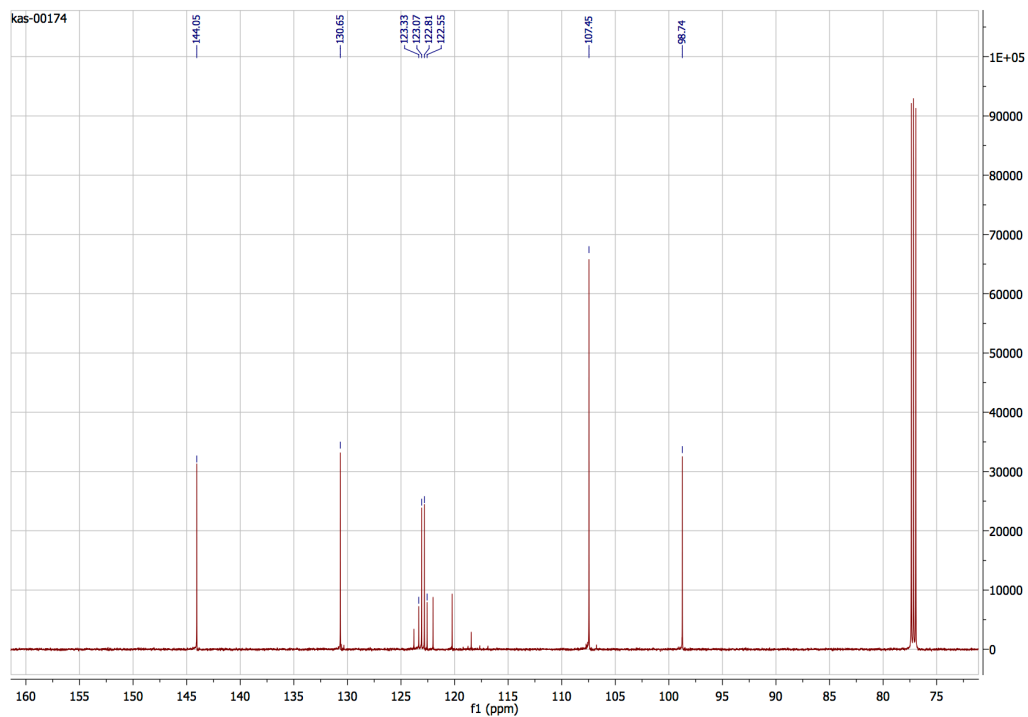
Widma NMR dla bishydrazonu 6.33 oraz chlorku karbamoilowego 6.34

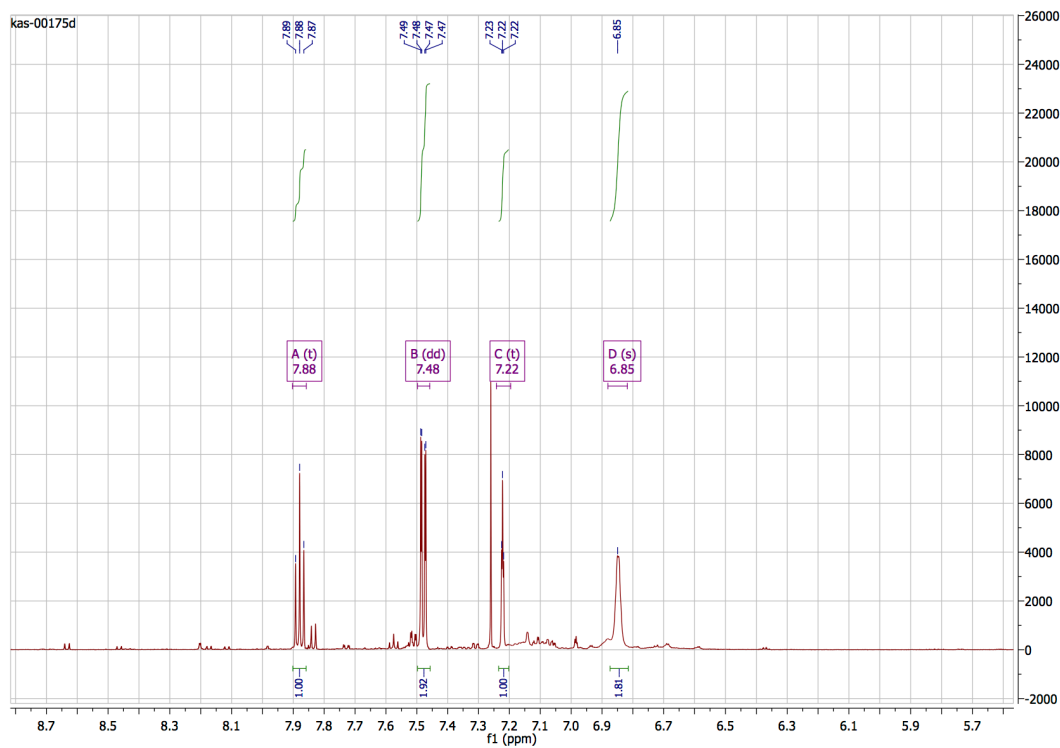
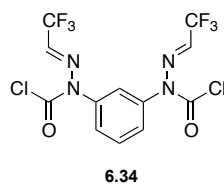


6.33



Rycina 6.35. Widmo ¹H NMR (CDCl₃) dla bishydrazonu 6.33.



Rycina 6.36. Widmo ^{13}C NMR (CDCl_3) dla bishydrazonu **6.33**.**Rycina 6.37.** Widmo ^1H NMR (CDCl_3) dla chlorku karbamoilowego **6.34** (surowy produkt).

6.4.5. Przygotowanie próbki dirodnika 6-oksowerdazyłowego w polistyrenie do pomiaru VT EPR

Próbkę przygotowano analogicznie do wskazanej procedury literaturowej.²³ Do roztworu polistyrenu (500.2 mg, $d = 1.04 \text{ g cm}^{-3}$) rozpuszczonego w świeżo przedestylowanym chloroformie (5 mL) dodano bisbenzyloksylową pochodną dirodnika 6-oksowerdazyłowego **6.30** (1.929 mg, $2.496 \times 10^{-6} \text{ mol}$) i mieszano do uzyskania jednorodnej barwy roztworu (ok. 20 min). Następnie roztwór przeniesiono na małą szalkę Petriego, którą umieszczono na płytce grzejnej, w celu szybszego odparowania chloroformu. Po odparowaniu rozpuszczalnika, na powierzchni szalki utworzył się cienki, kruchy film polistyrenowy, który podzielono na mniejsze kawałki i umieszczono w rurce EPR. Następnie, materiał starannie ubito w rurce, używając cienkiej szklanej bagietki, wewnątrz rurki przedmuchano argonem, zamknięto i wykonano temperaturowe pomiary spektroskopowe EPR. Stężenie dirodnika w matrycy polistyrenowej, **6.30-PS**, wynosiło 5.189 mM.

6.5. Bibliografia

- (1) Kaszyński, P.; Kapuściński, S.; Ciastek-Iskrzycka, S. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2019**, *128*, 263.
- (2) Kaszyński, P.; Jasiński, M.; Ciastek, S.; Kapuściński, S.; Gębicki, K. *Arkivoc*, **2017**, *part ii*, 345.
- (3) Jasiński, M.; Szczytko, J.; Pociecha, D.; Monobe, H.; Kaszyński, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9421.
- (4) Kapuściński, S.; Gardias, A.; Pociecha, D.; Jasiński, M.; Szczytko, J.; Kaszyński, P. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 3079.
- (5) Jasiński, M.; Szymańska, K.; Gardias, A.; Pociecha, D.; Monobe, H.; Szczytko, J.; Kaszyński, P. *Chem. Phys. Chem.* **2019**, *20*, 636.
- (6) Jasiński, M.; Kapuściński, S.; Kaszyński, P. *J. Mol. Liq.* **2019**, *277*, 1054.
- (7) Constantinides, C. P.; Obijalska, E.; Kaszyński, P. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 916.
- (8) Jasiński, M.; Pociecha, D.; Monobe, H.; Szczytko, J.; Kaszyński, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14658.
- (9) Bodzioch, A.; Zheng, M.; Kaszyński, P.; Utecht, G. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7294.
- (10) Kaszyński, P.; Constantinides, C. P.; Young, V. G. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11149.
- (11) Bartos, P.; Anand, B.; Kaszyński, P. *Unpublished results 1*.
- (12) Reddy, M. K.; Reddy, K. S.; Prakash, M.; Narasimhaswamy, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2013**, *582*, 1.
- (13) Shivakumar, K. I.; Szczytko, J.; Monobe, H.; Pociecha, D.; Kapuściński, S.; Kaszyński, P. *Unpublished results 3*.
- (14) Karecla, G.; Papagiorgis, P.; Panagi, N.; Zissimou, G. A.; Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Itskos, G.; Hayes, S. C. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 8604.
- (15) Obijalska, E.; Bodzioch, A.; Jakubowski, R.; Szczytko, J.; Tokarz, P.; Kaszynski, P. *Unpublished results 2*.
- (16) Milcent, R.; Barbier, G.; Capelle, S.; Catteau, J. P. *J. Het. Chem.* **1994**, *31*, 319.
- (17) Rajca, A.; Olankitwanit, A.; Rajca, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4750.
- (18) Jasiński, M.; Gerding, J. S.; Jankowiak, A.; Gębicki, K.; Romański, J.; Jastrzębska, K.; Sivaramamoorthy, A.; Mason, K.; Evans, D. H.; Celeda, M.; Kaszyński, P. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7445.
- (19) Abe, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011.

- (20) Hu, X.; Zhao, L.; Chen, H.; Ding, Y.; Zheng, Y.-Z.; Miao, M.-s.; Zheng, Y. *Journal of Materials Chemistry C*, **2019**, 7, 6559.
- (21) Kapuściński, S.; Szczytko, J.; Kaszyński, P. *Unpublished results 4*.
- (22) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- (23) Gallagher, N.; Zhang, H.; Junghoefer, T.; Giangrisostomi, E.; Ovsyannikov, R.; Pink, M.; Rajca, S.; Casu, M. B.; Rajca, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4764.

7. Pozostała działalność naukowa

7.1. Wykaz publikacji nie wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

1. „Hockey-stick liquid-crystalline 6-oxoverdazyl”
S. Kapuściński, A. Wojciechowska, K. Urbaniak, P. Kaszyński, M. Jasiński,
Liquid Crystals, **2017**, 44 (7), 1093-1103.
IF = 2.64
2. „Molecular engineering of liquid-crystalline derivatives of 6-oxoverdazyl”
P. Kaszyński, M. Jasiński, S. Ciastek, S. Kapuściński, K. Gębicki,
Arkivoc, **2017**, part ii, 345-368.
IF = 1.17

7.2. Udział w projektach naukowo-badawczych

Kierownik Projektów:

1. „Magnetic behavior and phase stability in discotic benzo[e][1,2,4]triazinyl derivatives” (**2018–2020**) NCN Grant, PRELUDIUM nr UMO-2017/25/N/ST5/01805, PI: Szymon Kapuściński, Funds: 119 000.00 PLN.
2. "Studies on synthesis of new heterocyclic compounds" (**2017**) Grant for young researcher, UŁ, PI: Szymon Kapuściński, Funds: 30 000.00 PLN.

Współwykonawca Projektów:

1. "Synthesis and application of selected heteroorganic compounds" (**2016**) Grant for young researcher, UŁ, No. B1611100001286.02, PI: Zuzanna Wujkowska, Funds: 22 694.00 PLN.
2. "Ionic paramagnetic liquid crystal for photovoltaic studies" (**2016**) UMO-2016/21/N/ST5/03068, PI: Sylwia Ciastek.

3. "Synthesis and characterization of bent-core mesogens derived from 6-oxoverdazyl radical" (2013-2015) NCN Grant, OPUS No. 2013/09/B/ST5/01230, PI: Marcin Jasiński, Funds: 591 100.00 PLN.

7.3. Spis komunikatów konferencyjnych

7.3.1. Wystąpienia ustne

1. S. Kapuściński, "Hockey-stick mesogenic verdazyl", *Transatlantic Mini-conference on Radicals and Magnetism*, 06.03.2015, Łódź – Raleigh (North Caroline State University, USA).
2. S. Kapuściński, "Ciekłokrystaliczne właściwości pochodnych benzo[e][1,2,4]triazynyłu", *Seminarium Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego*, 26.06.2018, Kraków.
3. S. Kapuściński, "Liquid crystalline derivatives of the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl", *International II Workshop on Organic Magnetism*, 27.09.2018, Centre of Molecular and Macromolecular Studies, PAS, Łódź, numer 3.

7.3.2. Prezentacje posterowe

1. S. Kapuściński, "Synteza ciekłokrystalicznych pochodnych 6-oksowerdazyli w kształcie kija hokejowego", *VI Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików*, 11.06.2015, Łódź, S03-P062.
2. M. Jasiński, S. Ciastek, S. Kapuściński, D. Pocięcha, H. Monobe, P. Kaszyński, "Induction of liquid crystalline phases by the CF₃ group in 6-oxoverdazyl derivatives", *7th International Meeting on Halogen Chemistry*, 03.09.2015, Częstochowa, L-07.
3. S. Ciastek, S. Kapuściński, J. S. Gerding, M. Jasiński, P. Kaszyński, "Bent-core and hockey-stick liquid crystalline 6-oxoverdazyls", *13th European Conference on Liquid Crystals*, 7.09.2015, Manchester (Anglia), Tuesday-P21.

4. S. Kapuściński, P. Kaszyński, M. Jasiński, "Nowe mezogeny 6-oksowerdazyłowe o architekturze kija hokejowego", *58 Zjazd Naukowy PTChem*, 21.09.**2015**, Gdańsk, S03P107.
5. S. Kapuściński, M. Jasiński, P. Kaszyński, "Verdazyl radical as an angular structural element in hockey-stick liquid crystals", *18th International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”*, 20.11.**2015**, Łódź, P-081.
6. S. Kapuściński, M. Jasiński, D. Pociecha, J. Szczytko, P. Kaszyński, "Ciekłokrystaliczne pochodne rodnika benzo[e][1,2,4]triazynylowego". *IV Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii*, 12.05.**2016**, Łódź, P10.
7. S. Kapuściński, M. Jasiński, P. Kaszyński, "Liquid crystalline benzo[e][1,2,4]triazinyl derivatives with partially fluorinated alkyl chains". *18th European Symposium on Fluorine Chemistry*, 07.08.**2016**, Kijów (Ukraina), P40.
8. S. Kapuściński, M. Jasiński, D. Pociecha, J. Szczytko, P. Kaszyński, "Benzo[e][1,2,4]triazinyl radical as a new building block for liquid crystalline materials", *21st Conference on liquid crystals- chemistry, physics and applications*, 18.09.**2016**, Krynica Zdrój, PC11.
9. S. Kapuściński, M. Jasiński, P. Kaszyński, "Discotic and bent-core mesogenic derivatives of the benzo[e][1,2,4]triazinyl", *XIX International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”*, 25.11.**2016**, Łódź, P-101.
10. S. Kapuściński, M. Jasiński, P. Kaszyński, "Smektogeniczne pochodne benzo[e][1,2,4]triazynylu". *V Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii*, 11.05.**2017**, Łódź, P-62.
11. S. Kapuściński, M. Jasiński, J. Szczytko, P. Kaszyński, "Właściwości magnetyczne mezogennych pochodnych benzo[e][1,2,4]triazynylu ", *60 Zjazd Naukowy PTChem*, 17.09.**2017**, Wrocław, S01P57.
12. S. Kapuściński, M. Jasiński, J. Szczytko, D. Pociecha, P. Kaszyński, „Magnetic behavior of liquid crystalline derivatives of the benzo[e][1,2,4]triazinyl radical”, *3rd International Conference on Functional Molecular Materials*, 08.11.**2017**, Kraków, Poland, FP01 (flash presentation).

13. M. Jasiński, S. Kapuściński, P. Kaszyński, "Structure-property relationship in isomeric half-disc benzo[e][1,2,4]triazinyl mesogens", *XX International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”*, 23.11.2017, Łódź, P-001.
14. S. Kapuściński, M. Jasiński, J. Szczytko, P. Kaszyński, "Magnetic properties of mesogenic derivatives of the benzo[e][1,2,4]triazinyl", *XX International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”*, 23.11.2017, Łódź, P-103.
15. S. Kapuściński, M. Jasiński, P. Kaszyński, "Geometria molekuly vs. Stabilizacja fazy LC w dyskotycznych izomerach benzo[e][1,2,4]triazynylu". *VI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii*, 10.05.2018, Łódź, P-89.
16. S. Kapuściński, P. Kaszyński, "Synteza wysoko-spinowych dirodników bis-werdazylowych: w poszukiwaniu zwartych faz ciekłokrystalicznych". *Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Pomiędzy Naukami"*, 14.09.2018, Chorzów, P-20.
17. S. Kapuściński, M. Jasiński, P. Kaszyński, „Dyskotyczne di- i tri-rodniki pochodne benzo[e][1,2,4]triazynylu”. *61 Zjazd Naukowy PTChem*, 17.09.2018, Kraków, S02P79.
18. S. Kapuściński, M. Jasiński, D. Pocięcha, P. Kaszyński, „Liquid crystalline bi- and triradicals derived from the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazinyl”, *XXI International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"*, 23.11.2018, CBMiM, Łódź, P-087.
19. S. Kapuściński, M. Jasiński, D. Pocięcha, P. Kaszyński, „Mesomorphic benzo[e][1,2,4]triazinyl polyradicals”, *15th European Conference on Liquid Crystals*, 30.06.2019, Wrocław.

7.4. Staże naukowe

2015 czerwiec – lipiec

Międzynarodowy staż naukowy, Wydział Chemii Uniwersytetu Stanu Karolina Północna NCSU, Raleigh, USA

- Synteza i badania nowych rodników 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-ylowych.

7.5. Nagrody

2018 – Stypendium profakcyjne dla najlepszych doktorantów.

8. PUBLIKACJE STANOWIĄCE PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pociecha, M. Jasiński, J. Szczytko, P. Kaszyński,
"Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl"
J. Mater. Chem. C, **2018**, 6, 3079-3088.



Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 3079

Received 29th January 2018,
Accepted 24th February 2018

DOI: 10.1039/c8tc00487k

rsc.li/materials-c

Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl†

Szymon Kapuściński,^a Anita Gardias,^b Damian Pocięcha,^b Marcin Jasiński,^b Jacek Szczytko^b and Piotr Kaszyński^{b,ade}

A series of bent-core mesogens **2[m,n]** and **3[4,6][6,n]** derived from the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radical and containing two partially fluorinated alkyl tails and the non-fluorinated derivative **1[12]** were prepared and investigated by optical, thermal, XRD and magnetic methods. All compounds with six CF₂ units in each terminal tail (**2[6,n]**) exhibit a smectic A phase with clearing temperatures in a range of 150–180 °C. Introduction of two different alkyl chain lengths into the molecular structure of **2** depressed the SmA–I transition temperature to about 120 °C in **3[4,6][6,n]**. Solid-state EPR and magnetic susceptibility measurements (SQUID) for **3[4,6][6,8]** revealed paramagnetic behaviour with weak intermolecular spin–spin interactions in the SmA phase suggesting low organization of the spin containing molecular units.

Introduction

There is a rapidly increasing attention to liquid crystalline radicals¹ due to the possibility of combining paramagnetic behaviour with photoconductivity, ferroelectric properties and electro-optical switching in anisotropic organic fluids. Among a handful of highly persistent radicals² suitable for structural elements of such materials are the nitroxide, a π -localized radical, and verdazyl and 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl, which are examples of π -delocalized radicals. These radicals are essentially paramagnetically isotropic (due to a negligible spin–orbit coupling), yet they offer unique properties, such as EPR activity, narrow electrochemical windows and low excitation energies that are attractive for the design of multifunctional materials for fundamental and applied sciences.^{2,3}

In the context of liquid crystals, the nitroxide has been often used as a spectroscopic probe (spin label) for investigation of molecular organization in lamellar^{4–8} and discotic⁹ phases, and as a polar paramagnetic fragment in rod-like materials exhibiting electro-optical switching.^{10–14} While in these structures the

nitroxide is a small isolated spin-containing fragment, liquid crystalline materials suitable for organic electronics and photovoltaics generally require π -delocalized radicals with high lying SOMO and favourable photophysical and electrochemical properties.^{15–17} In addition, these radicals should be part of the molecular rigid core to achieve a better organization of the active elements and provide effective anisotropic charge and spin transports in such organic materials. In this context, discotic derivatives of hexabenzocoronene, with injected spin density from the nitroxide,¹⁸ and triphenylmethyl¹⁹ were investigated, and we have been exploring mesogenic derivatives containing the 6-oxoverdazyl^{20–26} and 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl²⁷ as the central structural elements.

1,4-Dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl²⁸ (Fig. 1) is an exceptionally robust 11 π electron heteroaromatic radical (isoelectronic with the naphthalene radical anion) with a small electrochemical window (1.2 V), electronic absorption in a broad spectral range^{29–31} and photoluminescence.³¹ Recently, we reported discotic derivatives of the benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl, which exhibit a Col_h phase below 80 °C, mobility of photogenerated charges of about $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and substituent-dependent magnetic properties.²⁷ We also demonstrated, that magnetic interactions

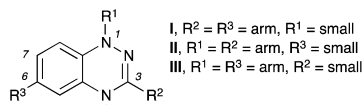


Fig. 1 General structures of three isomeric bent-core derivatives of the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl with indicated numbering and the types of substituents *R*.

^a Faculty of Chemistry, University of Łódź, Tamka 12, Łódź 91403, Poland.
E-mail: Piotr.kaszyński@chemia.uni.lodz.pl

^b Faculty of Physics, University of Warsaw, Pasteura 5, Warsaw 02093, Poland

^c Department of Chemistry, University of Warsaw, Zwirki i Wigury 101, Warsaw 02089, Poland

^d Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, Łódź 90363, Poland

^e Department of Chemistry, Middle Tennessee State University, Murfreesboro, TN 37132, USA

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional DSC plots, powder XRD details, texture, EPR and magnetization measurement and data analysis details, archive of calculated equilibrium geometries for selected derivatives. See DOI: 10.1039/c8tc00487k

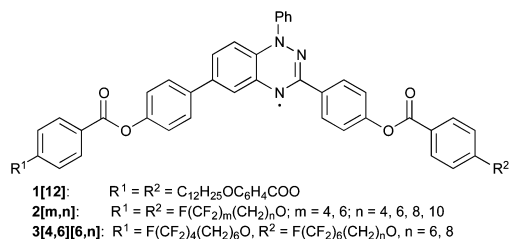


Fig. 2 The structures of the title bent-core 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yls.

in these materials can be tuned by the size and structure of the N(1)–Ar group.³²

Organization of polyaromatic disc-like molecules into liquid crystalline columnar structures³³ gives rise to the formation of unidimensional charge conduction channels exploited *e.g.* in organic photoconductors.^{15,34} Charge transport in these structures is sensitive, however, to defects and domain boundaries.^{35,36} On the other hand, rod-like³⁷ and bent-core^{38,39} molecules form lamellar structures capable of supporting 2D charge migration avoiding shortcomings of the discotic materials.^{15,40–42} In addition, some phases formed by bent-core molecules exhibit electrooptical switching and nonlinear optical behaviour arising from a combination of molecular polarity and phase structure.⁴³ A combination of these properties with paramagnetism of a electro- and photo-active π -delocalized radical, such as the dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl, would potentially lead to a rich spectrum of multifunctional materials for molecular electronics and spintronics.

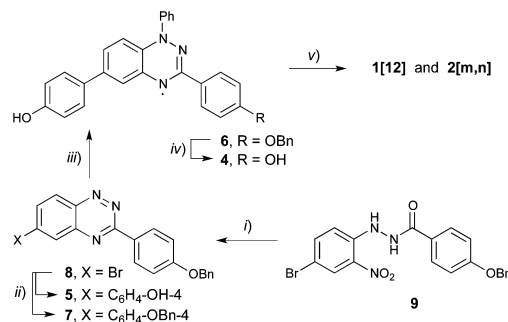
Analysis of the molecular structure of the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl indicates that there are three possible isomers **I–III** with a different distribution of “arms” in positions N(1), C(3) and C(6) of the heterocycle (Fig. 1). Initially we have focused on the most accessible structure **I**, conveniently available through the chemistry recently developed in our laboratory,⁴⁴ as the first step towards this class of organic paramagnetic semiconductors.

Herein, we report detailed structure–property relationship studies in a series of bent-core liquid crystalline derivatives of structure **I** with the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl as the central angular unit. We describe synthesis, thermal and magnetic behaviour for series 1–3 (Fig. 2). The phase structure is investigated with variable temperature powder XRD methods augmented with DFT computational results. Finally, we probe molecular organization in these derivatives by using EPR spectroscopy and SQUID magnetometry.

Results and discussion

Synthesis

Radicals **1[12]** and **2[m,n]** were obtained in a typical yield of about 50% by esterification of bisphenol **4** with appropriate 4-substituted benzoyl chlorides (Scheme 1). The bisphenol **4** was readily available through addition of PhLi to monobenzyloxy derivative **5**, according to our recently developed method,⁴⁴

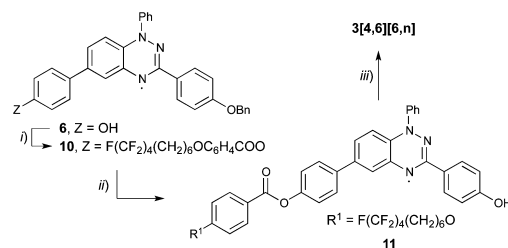


Scheme 1 Synthesis of bent-core derivatives **1[12]** and **2[m,n]**. ^aReagents and conditions: (i) 1. Sn powder, AcOH, r.t. 2 h, reflux 25 min; 2. NaOAc, CH₂Cl₂/MeOH; 59% yield (ii) boronic acid, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF/H₂O, reflux 24 h, 78% yield for **5** and 89% yield for **7**; (iii) 1. C₆H₅Li, THF; 2. Air; 48% yield; (iv) 1. Pd/C, H₂ 50 psi, 16 h; 2. air, 20 min, 98% yield; (v) acid chloride, DMAP, CH₂Cl₂, r.t. 2 h, ~50% yield.

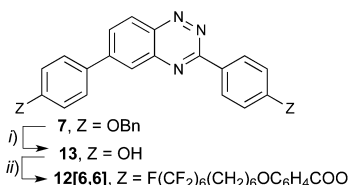
followed by catalytic removal of the benzyl group in the resulting radical **6**. This process failed for the dibenzyloxy derivative **7** due to its insufficient solubility in the reaction medium.

The triazines **5** and **7** were obtained in high yields using standard Suzuki cross-coupling conditions for reactions of 6-bromo derivative **8** with *p*-hydroxyphenylboronic and *p*-benzyloxyphenylboronic acids, respectively. The requisite triazine **8** was prepared in three steps and 40% overall yield starting from 4-benzyloxybenzhydrazide,⁴⁵ which was *N*-arylated to form hydrazide **9** and subsequently cyclized²⁹ to triazine **8**.

The preparation of **3[4,6][6,n]** was similar to that of **2[m,n]** and involved functional group interconversion sequence shown in Scheme 2. Phenol **6** was acylated with acid chloride derived from 4-C₄F₉(CH₂)₆OC₆H₄COOH⁴⁶ to form monoester **10**. Debenzoylation of **10** under catalytic hydrogenation conditions, followed by esterification of the resulting monophenol **11** using appropriate acid chloride gave the desired **3[4,6][6,n]** in about 40% overall yield. Finally, for comparison purposes, closed-shell bent-core derivative **12[6,6]** was obtained by esterification of bisphenol **13**, prepared by catalytic debenzoylation of **7** (Scheme 3).



Scheme 2 Synthesis of bent-core derivatives **3[4,6][6,n]**. ^aReagents and conditions: (i) acid chloride, DMAP, CH₂Cl₂, r.t. 2 h, 91% yield; (ii) 1. Pd/C, H₂ 50 psi, 16 h; 2. air, 1 h; 92% yield; (iii) acid chloride, DMAP, CH₂Cl₂, r.t. 2 h, ~50% yield.



Scheme 3 Synthesis of bent-core derivative **12[6,6]**. ^aReagents and conditions: (i) 1. Pd/C, H₂ 50 psi, 16 h, 50% yield; (ii) acid chloride, DMAP, CH₂Cl₂, r.t. 2 h, 46% yield.

Table 1 Thermal properties of bent-core derivatives

Compound	Phase behaviour ^a T/°C
1[12]	Cr 135 (I' 129) I
2[6,4]	Cr 136 SmA 178 I
2[6,6]	Cr 115 SmA 174 I
2[6,8]	Cr 109 SmA 164 I
2[6,10]	Cr 108 SmA 158 I
2[4,6]	Cr 113 (98) ^b I
2[4,8]	Cr 103 (79) ^b I
3[4,6][6,6]	Cr ₁ 112 Cr ₂ 117 SmA 127 I
3[4,6][6,8]	Cr 112 SmA 116 I
12[6,6]	Cr 201 SmX 259 SmA 294 I

^a Peak temperature on first heating. Heat of transition listed in the ESI. Cr – crystal, SmA – Smectic A phase. ^b Crystallization temperature upon cooling.

Thermal and optical analysis

Thermal behaviour of compounds in series 1–3 was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM). The results are shown in Table 1, Fig. 3 and 4.

Analysis of data in Table 1 demonstrates that most compounds melt about 110 °C and those containing at least one C₆F₁₃ fragment exhibit an enantiotropic smectic A phase (SmA) as established by optical (Fig. 3) and powder XRD analyses

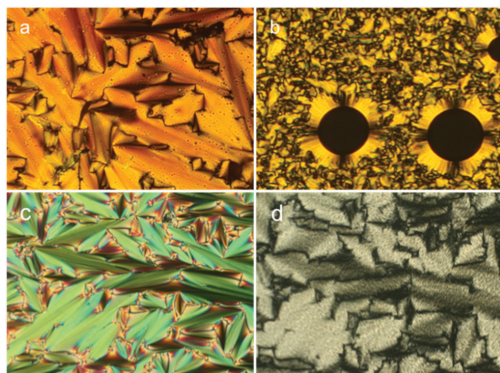


Fig. 3 Optical textures obtained by cooling from the isotropic phase of (a) **2[6,6]** (SmA), (b) **3[4,6][6,8]** (SmA), (c) **12[6,6]** (SmA), and (d) **12[6,6]** (SmX). Polarization axes are vertical and horizontal.

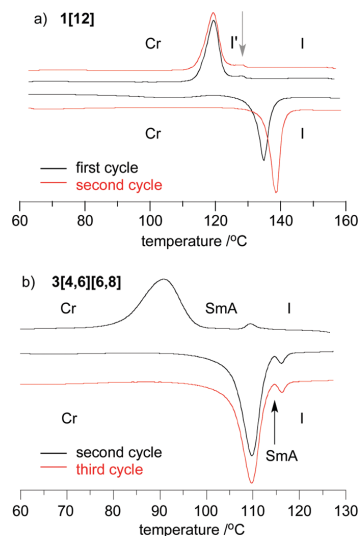


Fig. 4 DSC traces of (a) **1[12]** and (b) **3[4,6][6,8]**. Heating and cooling rates are 5 K min^{−1}.

(*vide infra*). On the other hand, derivatives **2[4,6]** and **2[4,8]** containing two C₄F₉ units or no fluorinated chain (**1[12]**) lack any mesogenic behaviour. Interestingly, derivative **1[12]** exhibits a rare monotropic I–I' transition (Fig. 4a) previously observed in bent-core derivatives of verdazyl.²³ In the series **2[6,n]** the SmA–I transition temperature decreases with increasing length of the hydrocarbon chain from 178 °C for **2[6,4]** to 158 °C for **2[6,10]**.

Investigation of derivatives with dissymmetric alkoxybenzoate substituents demonstrated that replacement of the C(6) arm in either **2[6,6]** or **2[6,8]** with a shorter substituent, [4,6], destabilizes the SmA phase by about 47 K in both derivatives **3[4,6][6,6]** and **3[4,6][6,8]** (Fig. 3b and 4b). Assuming additivity of this effect, it can be expected that in derivatives **2[4,6]** and **2[4,8]** the SmA–I transitions would be around 80 °C and 70 °C, respectively, which is below their crystallization temperature (Table 1). These results indicate that the transition temperatures in this class of materials can be adjusted by judicious choice of the alkoxy substituents and the degree of their fluorination.

The effect of the Ph substituent at the N(1) position on mesogenic behaviour was assessed by comparison of thermal properties of **2[6,6]** and **12[6,6]**, which differ essentially only by the presence of the Ph group. Analysis of bent-core benzo[e][1,2,4]triazine **12[6,6]** (Scheme 3) revealed a smectic dimorphism in a temperature range of 201–294 °C (Table 1). Both phases display fan-shape textures, however, the lower temperature phase exhibits lower birefringence (Fig. 3c and d).⁴⁷ Moreover, both display homeotropic textures in samples without the top cover glass, which indicates orthogonal arrangements of molecules in layers. Optical results supported by powder XRD data (*vide infra*) suggest that the top phase is a SmA phase. Thus, adding a Ph group to the N(1) position of

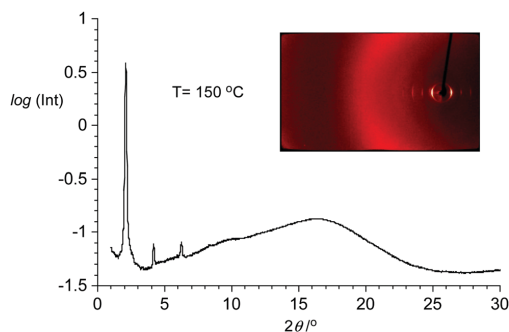


Fig. 5 X-Ray diffractogram for the SmA phase of **2[6,4]** at 150 °C obtained by integration of the 2D pattern (inset).

12[6,6] destabilizes the SmA phase by 120 K in the resulting radical **2[6,6]**.

XRD measurements

Powder XRD analysis confirmed the liquid crystalline character of phases formed upon cooling from the isotropic phase in compounds **2[6,*n*]** and **3[4,6][6,*n*]**. X-Ray diffraction patterns with sharp commensurate peaks at low diffraction angles and a diffuse scattering signal in the wide-angle region evidence a simple lamellar structure *i.e.* SmA phase (Fig. 5). The interlayer spacing in the SmA phase, measured at temperature $T - 10$ °C as periodicity d_{01} corresponding to the first low angle peak, are collected in Table 2. Analysis of data in Table 2 indicates that the interlayer spacing d_{01} is shorter than the calculated molecular length ($F \cdots F$ distance, Fig. 6) for each compound. This is presumably due to partial interdigitation I , which increases by about 2% with the elongation of the alkyl part by a CH_2CH_2 unit in series **2[6,*n*]**. Alternatively, the increasing difference between the calculated length of the most extended conformation and the measured interlayer spacing may be due to increasing alkyl chain conformational mobility and the formation of gauche conformers. The latter is supported by the increasing negative thermal expansion coefficient, κ , obtained by fitting the SmA data points to a linear function $d_{01} = \kappa \cdot T + b$ (Table 2 and Fig. 7). Similar trends were observed before in series of methyl benzoate esters⁴⁶ and bent-core verdazyls⁴⁸ containing partially fluorinated alkoxy chains.

Table 2 Layer spacing d_{01} , molecular length L , the degree of interdigitation I , and thermal expansion coefficient κ for series **2[6,*n*]** and **3[4,6][6,*n*]**

Compound	$d_{01}^a/\text{\AA}$	$L^b/\text{\AA}$	$I^c/\%$	$\kappa^d/\text{pm K}^{-1}$
2[6,4]	41.21	51.89	21	-0.033 ± 0.0002
2[6,6]	43.83	56.64	23	-0.041 ± 0.0001
2[6,8]	45.98	60.84	24	-0.051 ± 0.0002
2[6,10]	47.92	65.65	27	-0.064 ± 0.0002
3[4,6][6,6]	43.65	53.92	19	-0.038 ± 0.0003
3[4,6][6,8]	44.92	55.82	20	-0.050 ± 0.001

^a Layer spacing measured at $T = T_{\text{SmA-1}} - 10$ K. ^b The length of the molecule measured as the $F \cdots F$ distance. See Fig. 6. ^c Degree of interdigitation $I = (L - d_{01})/L$. ^d Thermal expansion coefficient for the SmA phase.

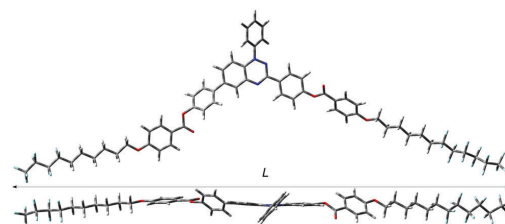


Fig. 6 Two views of **3[4,6][6,6]** modeled at the B3LYP/6-31G* level of theory in the most extended conformation.

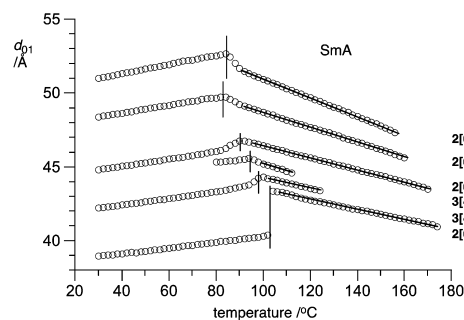


Fig. 7 SmA layer spacing (d_{01}) as a function of temperature for selected mesogens obtained on cooling. Vertical lines mark phase change temperatures. Other lines show linear portions of the plots used to derive thermal expansion coefficients (Table 2).

Further analysis of data in Fig. 7 indicates that some derivatives undergo glassification rather than crystallization of the SmA phase. The I-I' transition in derivative **1[12]** could not be investigated by powder XRD methods due to the metastable nature of the phase and crystallization of the sample.

Analysis of the high temperature phases of the non-radical bent core mesogen **12[6,6]** confirmed the presence of the SmA phase. Interestingly, the lower temperature phase gave qualitatively the same XRD patterns characteristic for liquid-type smectic phases,⁴⁷ however with smaller layer spacing (39.7 Å at 230 °C vs. 47.1 Å at 270 °C). Establishing the precise structure of the lower temperature phase in **12[6,6]** requires further analysis.

Magnetic properties

Comprehensive magnetic characterization was conducted only for **3[4,6][6,8]**, which has the lowest transition temperatures suitable for variable temperature analysis with EPR spectroscopy and sufficiently below SQUID temperature limits at 400 K.

Ambient temperature solution EPR spectrum of **3[4,6][6,8]** revealed a typical²⁷ pattern of signals resulting from principal coupling to the three N atoms ($a_{\text{N1}} = 7.6$ G, $a_{\text{N2}} = a_{\text{N4}} = 4.75$ G) and three H atoms ($a_{\text{H5}} = 1.0$ G, $a_{\text{H7}} = 1.9$ G, and $a_{\text{H8}} = 0.9$ G) of the benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl system broadened by coupling to H atoms of the three phenyl rings (Fig. 8). In contrast, spectra

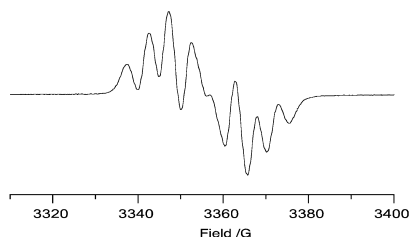


Fig. 8 Experimental EPR spectrum of **3[4,6][6,8]** recorded in CH_2Cl_2 at 22 °C. Key parameters obtained from simulation: $a_{\text{N1}} = 7.6$ G, $a_{\text{N2}} = a_{\text{N4}} = 4.75$ G, $a_{\text{H5}} = 1.0$ G, $a_{\text{H7}} = 1.9$ G, and $a_{\text{H8}} = 0.9$ G.

of neat **3[4,6][6,8]** exhibit only one broad signal centred at 3351 G. Analysis of temperature dependence of the width of this signal revealed little variation, almost within the error margin, in the entire temperature range (Fig. 9): the signal narrows slightly upon cooling from the isotropic phase from 4.9 to about 4.7 G and further to about 4.6 G upon further cooling below the SmA phase. The g value is essentially constant ($g = 2.0043$) in this temperature range.

Signal intensity (Int), obtained by double integration of EPR spectra, is proportional to paramagnetic susceptibility χ_p of the material, and therefore reciprocal intensity (Int^{-1}) should be a linear function of temperature for an ideal paramagnet. Indeed, a plot of $\text{Int}^{-1}(T)$ for neat **3[4,6][6,8]** demonstrates approximately linear behaviour in each phase range with clear changes between phases (Fig. 9). The clearest linear behaviour is obtained for the rigid phase below the SmA phase.

Magnetic susceptibility of fluid and solid phases of **3[4,6][6,8]** was measured using a SQUID magnetometer at 0.1 T in a temperature range 2–400 K. Analysis of the data revealed a nearly ideal paramagnetic character of the radicals in a broad temperature range with 67% of free spins at 2 K (Fig. 10). Analysis of the $\chi_p/T(T)$ plot revealed that upon heating of a pristine sample, paramagnetic character (free spin concentration) increases by about 2% in a temperature range 330–360 K, and then decreases by 3% in 360–385 K presumably due to a Cr–Cr transitions. The free spin concentration decreases by 3% at 360 K and remains

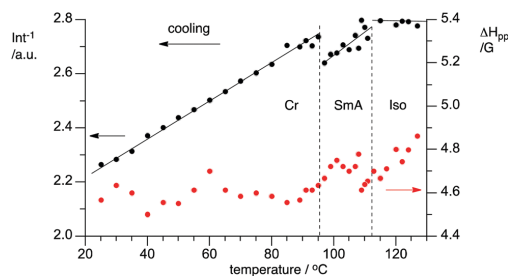


Fig. 9 Reciprocal EPR signal intensity (black, left) obtained by double integration and signal width (red, right) as a function of temperature recorded for neat **3[4,6][6,8]** on cooling.

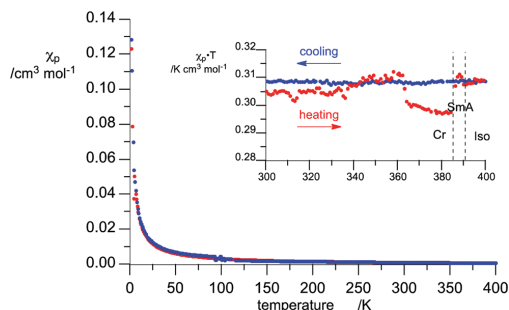


Fig. 10 Paramagnetic susceptibility χ_p vs. temperature plot for **3[4,6][6,8]** obtained at 0.1 T on heating (red) and cooling (blue). The inset shows a high temperature portion of the χ_p/T vs. temperature plot.

constant at a level of 80% until 383 K, when during melting increases in the SmA phase to 83% in the isotropic phase (Fig. 10). The $\chi_p/T(T)$ cooling curve is essentially featureless and shows only a gradual decrease to the level of 67% of free spins at 2 K due to weak antiferromagnetic interactions. Such weak spin–spin interactions in **3[4,6][6,8]** are in sharp contrast to magnetic interactions found in columnar discotics²⁷ and indicate isolation and presumably lack of organization of the spin-containing fragments in the SmA phase. Similar weak spin–spin interactions were observed in fluid phases of 6-oxoverdazyl derivatives.^{22,23}

Discussion

Out of three isomeric bent-core derivatives of the benzo[*e*][1,2,4]triazinyl, the 3,6 isomer (structure **I** in Fig. 1) is presently investigated to understand the structure–property relationship in this new class of compounds. Although these compounds are relatively easily available through chemistry developed in our laboratory,⁴⁴ the structure of the N(1)-substituent is limited to an aryl. Therefore, the Ph group, the simplest of the aryls, was selected for these initial studies.

Bent-core derivative **1[12]** with “arms” containing only non-fluorinated aliphatic substituents does not exhibit mesogenic behaviour. This is consistent with results for the verdazyl analogues^{24,48,49} and indicates an insufficient driving force for nano-segregation of the rigid central and flexible terminal sections, presumably due to steric impact of the N(1)–Ph substituent. The induction of smectic behaviour occurs upon partial fluorination of the alkyl chains and nano-segregation of the fluorinated segments^{50,51} with apparently little impact on the organization of the aromatic cores. This is evident from analysis of magnetic data, which demonstrate paramagnetic behaviour and a lack of clear changes in magnetization upon cooling from the isotropic phase (Fig. 9 and 10). This suggests isolation of spins and presumably liquid-like organization of molecular segments containing the spin. As a consequence, only weak magnetic interactions are observed in **3[4,6][6,8]**, which contrasts with magnetic behaviour of discotic derivatives of the benzo[*e*][1,2,4]triazinyl.²⁷ In the latter case, the main

driving force for the formation of columns is nano-segregation of central rigid parts and at least 6 peripheral aliphatic chains, which results in a tight packing of the cores and strong magnetic interactions of spins. Another consequence of the apparent lack of organization of the aromatic cores in the LC phase of **2** and **3** is the anticipated poor charge transport in such systems.

Results obtained for a similar series of C(3) substituted bent-core 6-oxoverdazyls demonstrated that the size and steric demand (torsion angle) of the substituent has a major impact on mesophase stability, which follows the order: COOMe > *m*-FC₆H₄ > Ph > 2-Thienyl > *o*-FC₆H₄.²⁴ In the present case, the observed difference in the SmA-I transition temperatures of 120 K of two closely related bent-core derivatives, **2[6,6]** and **12[6,6]**, indeed shows a poor tolerance for such a large substituent at the angular position in **2** and **3**. Interestingly, mesophase stability observed in these two series is similar to that in the analogous phenyl derivatives of 6-oxoverdazyl **14[6,6]** and **15[6,6]** (Fig. 11).⁴⁸

The high degree of organization of spin-containing cores and increased contact between them, necessary for an efficient charge transport in lamellar phases, requires a smaller or less sterically demanding substituent at the N(1) position of the benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl. Considering chemistry of this heterocycle,⁴⁴ Ph is the smallest substituent at the N(1) position in derivatives of type **I** (Fig. 1). It can be however “planarized” using perianulated analogues of the radical.³⁰ More choices for the small substituent, including its absence, are available for positions C(6) and C(3) in bent-core derivatives of type **II** and **III**, respectively (Fig. 1). Such derivatives with tighter contact between active elements are expected to exhibit effective charge and spin transport properties and potentially be useful for

applications in the broad area of molecular electronics. These avenues are being currently explored in our laboratory.

Summary and conclusions

For the first time a bent-core molecular architecture of 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl derivatives and their formation of paramagnetic liquid crystalline lamellar phases have been demonstrated. Thus, substitution of the heterocyclic core in positions C(3) and C(6) with two long “arms” containing partially fluorinated alkoxy groups lead to the formation of a SmA phase. Transition temperatures in these derivatives can be controlled by the length and the degree of fluorination of the terminal alkyl chains, and by dissymmetrization of the substituents.

Magnetic measurements demonstrated weakly interacting spins in both the fluid and rigid phases, which indicates low organization of the non-fluorinated molecular components. This presumably results from steric properties of the Ph substituent at the N(1) position and is unfavourable for certain applications in areas of molecular electronics where charge and spin transport are important. Therefore, current efforts are focused on bent-core derivatives of the benzo[e][1,2,4]triazinyl with higher degree of organization of the spin-containing heterocyclic units by using *e.g.* smaller substituents, different substitution patterns or other groups affecting nano-segregation.

Computational details

Quantum-mechanical calculations were carried out using Gaussian 09 suite of programs.⁵² Geometry optimizations for unconstrained molecules were undertaken at the B3LYP/6-31G* level of theory using default convergence limits.

Experimental part

General

Products were purified by flash chromatography on silica gel (230–400 mesh, Merck or Fluka) passivated with 2% Et₃N in CH₂Cl₂. No metal objects were used at any synthetic steps or manipulations with the samples. IR spectra were measured in KBr pellets with a FT-IR NEXUS spectrometer. Mass spectrometry was performed with a Finnigan MAT-95 or a Varian 500-MS LC Ion Trap instrument. CHCA was used as matrix for MALDI-MS experiments. Thermal analysis was performed with differential scanning calorimeter DSC-1 Mettler Toledo and peak temperatures are reported in Table 1. Chemical shifts are reported relative to solvent residual peaks (¹H NMR: δ = 7.26 ppm [CDCl₃], δ = 2.50 ppm [DMSO-*d*₆], δ = 3.31 [CD₃OD]; ¹³C NMR: δ = 77.16 ppm [CDCl₃], δ = 39.52 ppm [DMSO-*d*₆]).

Details of EPR and SQUID experiments are described in the ESI.†

Synthesis of bent-core benzo[e][1,2,4]triazinyls **1[12] and **2[m,n]**.** To bisphenol **4** (60 mg, 0.153 mmol) and acid chloride (0.337 mmol, 2.2 equiv.) in dry CH₂Cl₂ (5 mL) solid DMAP (small excess) was added in one portion and the mixture was

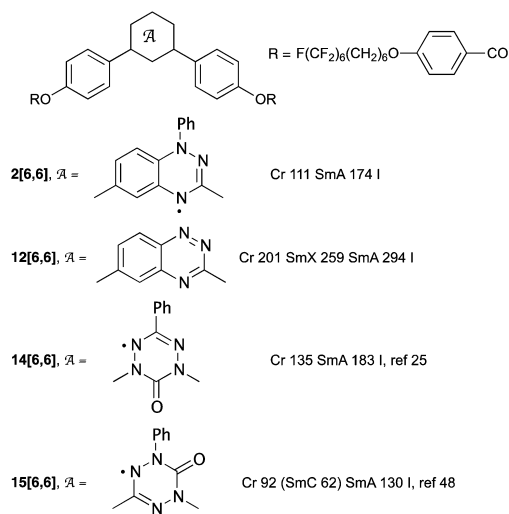


Fig. 11 Mesogenic behaviour of structurally similar derivatives.

stirred for 3 h. Water (10 mL) and CH_2Cl_2 (10 mL) were added, the organic layer was separated, washed with H_2O , and dried (Na_2SO_4). Solvents were evaporated and the resulting crude material was purified by column chromatography (SiO_2 deactivated with 2% Et_3N ; CH_2Cl_2 :pet. ether, 1:2) followed by repeated recrystallization (6–10 times) from dry MeCN or cyclohexane to give analytically pure samples in typical yields of about 50%.

3,6-Bis[4-[(4-dodecyloxybenzoyloxy)phenyl]-1-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (1[12])]. Brown solid; MALDI-MS, m/z 1209.0 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{77}\text{H}_{82}\text{N}_3\text{O}_{10}$: C, 76.46; H, 6.83; N, 3.47. Found: C, 76.37; H, 6.62; N, 3.21.

3,6-Bis[4-[(4-(7,8,8,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (2[4,6])]. Brown solid; MALDI-MS, m/z 1236.1 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{48}\text{F}_{18}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 57.29; H, 3.91; N, 3.40. Found: C, 57.25; H, 4.04; N, 3.27.

3,6-Bis[4-[(4-(9,9,10,10,11,11,12,12,12-nonafluorodecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (2[4,8])]. Brown solid; MALDI-MS, m/z 1292.3 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{56}\text{F}_{18}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 58.52; H, 4.37; N, 3.25. Found: C, 58.55; H, 4.33; N, 3.01.

1-Phenyl-3,6-bis[4-[(4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (2[6,4])]. Brown crystal solid; IR (KBr) ν 1733 ($\text{C}=\text{O}$), 1606, 1264, 1163 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1380.9 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{40}\text{F}_{26}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 51.32; H, 2.92; N, 3.04. Found: C, 51.34; H, 2.88; N, 2.97.

1-Phenyl-3,6-bis[4-[(4-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorodecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (2[6,6])]. Brown solid; IR (KBr) ν 1739 ($\text{C}=\text{O}$), 1609, 1258, 1163 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1436.6 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{48}\text{F}_{26}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 52.66; H, 3.37; N, 2.92. Found: C, 52.41; H, 3.32; N, 2.81.

1-Phenyl-3,6-bis[4-[(4-(9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-tridecafluorotetradecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (2[6,8])]. Brown solid; IR (KBr) ν 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1606, 1258, 1163 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1492.3 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_{56}\text{F}_{26}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 53.89; H, 3.78; N, 2.81. Found: C, 53.89; H, 3.99; N, 2.66.

1-Phenyl-3,6-bis[4-[(4-(11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-tridecafluorohexadecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (2[6,10])]. Brown solid; IR (KBr) ν 1733 ($\text{C}=\text{O}$), 1603, 1255, 1163 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1548.7 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{71}\text{H}_{64}\text{F}_{26}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 55.04; H, 4.16; N, 2.71. Found: C, 55.03; H, 4.13; N, 2.48.

Synthesis of bent-core benzo[e][1,2,4]triazinyls 3[4,6][6,n]. Products were obtained by esterification of phenol **11** (100 mg, 0.123 mmol) with appropriate acid chloride (1.1 equiv.) according to a general procedure for 2[m,n].

6-[4-[(4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1-phenyl-3-[(4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (3[4,6][6,6])]. Brown crystals; MALDI-MS, m/z 1336.0 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{F}_{22}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 54.80; H, 3.62; N, 3.14. Found: C, 54.91; H, 3.50; N, 2.97.

6-[4-[(4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1-phenyl-3-[(4-(9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-tridecafluorotetradecyloxy)benzoyloxy)phenyl]-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (3[4,6][6,8])]. Brown crystals; IR (KBr) ν 1736 ($\text{C}=\text{O}$), 1606, 1258, 1160 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1364.1 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{52}\text{F}_{22}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 55.43; H, 3.84; N, 3.08. Found: C, 55.44; H, 3.84; N, 2.95.

3,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (4). To a suspension of 5% Pd/C (176 mg, 10 mol% Pd) in EtOH (40 mL) a solution of monobenzoyloxy-derivative **6** (400 mg, 0.829 mmol) in THF (40 mL) was added, and the resulting mixture was hydrogenated at 50 psi for 24 h. The resulting mixture was filtered through Celite and oxidized with air until the yellowish orange *leuco* form of the benzo[e][1,2,4]triazinyl was fully consumed (TLC monitoring). Solvents were removed under reduced pressure (cold bath!) and the crude mixture was passed through short neutral alumina plug to afford 0.318 g (98% yield) of bisphenol **4** as dark brown crystals: mp 235 °C dec; IR (KBr) ν 2971 br ($\text{O}-\text{H}$), 1595, 1242, 1163 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; HRMS, m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$: 392.1399; found: 392.1395.

3-(4-Benzyloxyphenyl)-6-(4-hydroxyphenyl)benzo[e][1,2,4]triazine (5). A mixture of 6-bromobenzo[e][1,2,4]triazine **8** (1.19 g, 3.03 mmol), K_2CO_3 (1.26 g, 9.12 mmol), and 4-hydroxyphenylboronic acid (6.06 mmol, 2.0 equiv.) in THF/ H_2O (5:2 mixture, 200 mL) was degassed by a repeated procedure of freeze-pump-thaw and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (525 mg, 0.454 mmol) was added. The mixture was refluxed for 24 h under inert atmosphere, poured into water (150 mL) and extracted with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (3 $\times$ 70 mL). Combined organic extracts were dried (MgSO_4), filtered and solvents were removed under reduced pressure. The resulting crude product was purified by chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 :EtOAc, 7:1 gradient to 7:3) followed by recrystallization (MeCN:EtOH, 2:1 ratio) to give 0.96 g (78% yield) of **5** as yellow crystals: mp 279–281 °C; ^1H NMR (200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 5.25 (s, 2H), 6.96 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.34–7.56 (m, 5H), 7.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.19–8.32 (m, 2H), 8.52 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.62 (d, J = 9.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 69.53, 115.4, 116.3, 122.9, 127.8, 127.9, 128.0, 128.3, 128.5, 129.2, 129.4, 129.6, 130.0, 136.7, 141.1, 144.9, 147.4, 159.0, 159.1, 161.2; IR (KBr) ν 3025 br ($\text{O}-\text{H}$), 1609 ($\text{C}=\text{N}$), 1470, 1245 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; EI-MS, m/z 405 (1, $[\text{M}]^+$), 377 (58, $[\text{M}-\text{N}_2]^+$), 91 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 77.02; H, 4.72; N, 10.36. Found: C, 77.53; H, 4.73; N, 10.24.

3-(4-Benzyloxyphenyl)-6-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (6). A commercially available solution of 1.9 M PhLi in *n*-Bu₂O (1.5 mL, 2.85 mmol, 2.3 equiv.) was added dropwise within 5 min to a solution of benzo[e][1,2,4]triazine **5** (0.50 g, 1.23 mmol) in dry THF (20 mL) at –10 °C under Ar

atmosphere. The mixture was stirred at $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 min, then at r.t. for 1 h and the mixture was opened to air and the stirring was continued for 2 h. The mixture was dissolved in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ mixture and washed with water (3 $\times$) then with brine, and dried (Na_2SO_4). The crude product was purified by chromatography (SiO_2 deactivated with 2% Et_3N in CH_2Cl_2 ; CH_2Cl_2 : EtOAc , 5:1) to give 284 mg (48% yield) of pure phenol **6** as a brown solid: mp 236–237 $^{\circ}\text{C}$; IR (KBr) ν 3417 br (O–H), 1606, 1483, 1397, 1252, 1166 (C–O) cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 482.1 (100, $[\text{M}]^+$).

3,6-Bis(4-benzyloxyphenyl)benzo[*e*][1,2,4]triazine (7). The product was obtained using freshly prepared 4-benzyloxyphenylboronic acid⁵³ according to a procedure described for compound **5**. The crude product (very low solubility in common solvents) was washed with hot EtOH , EtOAc and cyclohexane to give 1.33 g (89% yield) of pure **7** as yellow microcrystals: mp 253–255 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 5.20 (s, 2H), 5.23 (s, 2H), 7.18 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.36–7.41 (m, 2H), 7.42–7.47 (m, 4H), 7.49–7.53 (m, 4H), 7.78 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.06 (dd, J_1 = 8.9 Hz, J_2 = 1.6 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.53 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.76 (d, J = 8.8 Hz, 2H); IR (KBr) ν 1603 (C=N), 1245 (C–O) cm^{-1} ; HRMS, m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$: 495.1947; found: 495.1950. Anal. calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 79.98; H, 5.08; N, 8.48. Found: C, 79.97; H, 5.02; N, 8.51.

Synthesis of 3-(4-benzyloxyphenyl)-6-bromobenzo[*e*][1,2,4]triazine (8). To a suspension of benzhydrazide **9** (4.50 g, 10.2 mmol) in glacial acetic acid (150 mL), Sn powder (6.67 g, 56.0 mmol) was added, and the mixture was vigorously stirred at ambient temperature for 2 h. The resulting mixture was heated by immersing the reaction flask into a preheated oil bath at 120 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min. After cooling, EtOAc followed by H_2O were added, and the layers were separated. The organic layer was washed with H_2O ($4 \times 100\text{ mL}$), then with sat. NaHCO_3 ($3 \times 50\text{ mL}$) and dried (MgSO_4). The resulting mixture was evaporated and the formed solid was dissolved in a $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mixture (1:1, 100 mL), solid NaIO_4 was added (3.27 g, 15.3 mmol), and the solution was stirred at r.t. until the oxidation of the respective dihydro-derivative was completed (TLC monitoring, CH_2Cl_2). The mixture was filtered, solid washed with CH_2Cl_2 and the filtrate was evaporated. The resulting orange solid was chromatographed (SiO_2 , pet. ether/ CH_2Cl_2 , 1:2), to give 2.37 g (59% yield) of benzo[*e*][1,2,4]triazine **8** as an orange solid: mp 139–140 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 5.20 (s, 2H), 7.17 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.36 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.42 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.85 (dd, J_1 = 8.9 Hz, J_2 = 2.0 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 8.36 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 8.71 (d, J = 9.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 70.2, 115.4, 127.6, 128.0, 128.2, 128.8, 130.5, 130.8, 130.9, 131.3, 133.5, 136.6, 141.7, 144.8, 160.0, 162.1; IR (KBr) ν 1609, 1594 (C=N), 1502, 1252, 1176 (C–O) cm^{-1} ; HRMS, m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}$: 391.0320; found: 391.0312. Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}$: C, 61.24; H, 3.60; N, 10.71. Found: C, 61.35; H, 3.81; N, 10.56.

Synthesis of 4-benzyloxy-*N'*-(4-bromo-2-nitrophenyl)benzhydrazide (9). A solution of 4-bromo-1-fluoro-2-nitrobenzene (9.10 g, 41.4 mmol) and 4-benzyloxybenzhydrazide (10.0 g, 41.3 mmol) in

dry DMSO (15 mL) was stirred at 85 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h. The mixture was allowed to cool to room temperature, and poured into water. The formed red precipitate was filtered and washed well with water. The crude product was recrystallized ($\text{EtOH}:\text{EtOAc}$, 6:1) to give 29.6 g (81% yield) of hydrazide **8** as yellow crystals: mp 205–207 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 5.15 (s, 2H), 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.36 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.40–7.44 (m, 4H), 7.56 (dd, J_1 = 9.0 Hz, J_2 = 2.2 Hz, 1H), 7.75 (s, 1H, NH), 7.84 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 9.08 (s, 1H, NH); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 69.5, 107.8, 114.7, 117.4, 124.5, 127.6, 127.8, 128.0, 128.5, 129.5, 132.1, 136.6, 138.8, 144.8, 161.4, 165.7; IR (KBr) ν 3319, 3259 (N–H), 1641 (C=O), 1603, 1258, 1166 (C–O) cm^{-1} ; HRMS, m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_4$: 441.0324; found: 441.0319. Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_4$: C, 54.32; H, 3.65; N, 9.50. Found: C, 54.20; H, 3.90; N, 9.51.

3-(4-Benzyloxyphenyl)-6-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)benzyloxy]phenyl-1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl (10). The product was obtained by esterification of phenol **6** (238 mg, 0.493 mmol) with appropriate acid chloride (1.1 equiv.) according to a general procedure for compound **2[m,n]** to give 405 mg (91% yield) of pure ester as dark green crystals: mp 141–142 $^{\circ}\text{C}$; IR (KBr) ν 1730 (C=O), 1606, 1258, 1169 (C–O) cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 903.9 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_4$: C, 65.04; H, 4.34; N, 4.64. Found: C, 64.92; H, 4.21; N, 4.78.

3-(4-Hydroxyphenyl)-6-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)benzyloxy]phenyl-1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl (11). The phenol was obtained from benzyloxy derivative **10** (350 mg, 0.387 mmol) according to a procedure for the preparation of bisphenol **4**. The crude product was recrystallized from cyclohexanes/ CH_2Cl_2 to give 290 mg (92% yield) of pure phenol **11** as green-brown crystals: mp 139–141 $^{\circ}\text{C}$; IR (KBr) ν 3383 br (O–H), 1736 (C=O), 1609, 1163 (C–O); MALDI-MS, m/z 814.0 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_4$: C, 61.92; H, 4.08; N, 5.16. Found: C, 61.87; H, 4.13; N, 5.15.

3,6-Bis[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,12,12,12-tridecafluorododecyloxy)benzyloxy]phenyl/benzo[*e*][1,2,4]triazine (12[6,6]). Crude product was obtained by esterification of bisphenol **13** (50 mg, 0.159 mmol) with appropriate acid chloride (0.350 mmol, 2.2 equiv.) according to a general procedure for **2[m,n]**. The product was washed with hot MeCN and hot cyclohexane to afford 100 mg (46% yield) of pure diester **12[6,6]** as yellow crystals: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 1.47–1.59 (m, 8H), 1.68 (quint, J = 7.6 Hz, 4H), 1.87 (quint, J = 6.9 Hz, 4H), 2.10 (tt, J_1 = 18.9 Hz, J_2 = 7.8 Hz, 4H), 4.08 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 7.00 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.42 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.11 (dd, J_1 = 8.8 Hz, J_2 = 1.9 Hz, 1H), 8.186 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.191 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.29 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.60 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H); IR (KBr) ν 1730 (C=O), 1609, 1261, 1214 (C–O) cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1359.9 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{57}\text{H}_{43}\text{F}_{26}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 50.34; H, 3.19; N, 3.09. Found: C, 50.34; H, 3.23; N, 3.06.

3,6-Bis(4-hydroxyphenyl)benzo[*e*][1,2,4]triazine (13). Bisphenol **13** was obtained in 50% yield from **7** according to a procedure

described for the preparation of bisphenol **4** (using 20 mol% of Pd catalyst). The crude product was crystallized (cyclohexanes/EtOAc) to give fine yellow crystals: mp 358–360 °C; ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ 6.98 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.18 (s, 1H), 8.19 (dd, J_1 = 8.3 Hz, J_2 = 1.7 Hz, 1H), 8.44 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 8.56 (d, J = 8.8 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 116.0, 116.2, 122.9, 126.2, 128.3, 129.1, 129.3, 129.5, 130.2, 141.1, 144.8, 147.3, 159.1, 159.4, 160.8; IR (KBr) ν 3303 br (O–H), 1606 (C=N), 1473, 1255 (C–O) cm^{-1} ; HRMS, m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$: 315.1008; found: 315.1006. Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 72.37; H, 4.16; N, 13.33. Found, C, 72.28; H, 4.33; N, 13.14.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was supported by the National Science Centre (2013/11/B/ST3/04193, 2014/13/B/ST5/04525 and 2017/25/N/ST5/01805) and FNP (TEAM-3/2016-3/24).

References

- 1 R. Tamura, Y. Uchida and K. Suzuki, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, vol. 8, pp. 837–864.
- 2 *Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds*, ed. R. G. Hicks, John Wiley & Sons, Chichester, 2010.
- 3 *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*, ed. T. J. J. Muller and U. H. F. Bunz, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 4 M. Dvornitzky, J. Billard and F. Poldy, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1974, **279**, 533–535.
- 5 M. Dvornitzky, J. Billard and F. Poldy, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 1835–1838.
- 6 P. Meurisse, C. Friedrich, M. Dvornitzky, F. Lauprêtre, C. Noël and L. Monnerie, *Macromolecules*, 1984, **17**, 72–83.
- 7 K. Bajziková, M. Kohout, J. Tarábek, J. Svoboda, V. Novotná, J. Vejpravová, D. Pocięcha and E. Gorecka, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 11540–11547.
- 8 R. Tamura, K. Suzuki, Y. Uchida and Y. Noda, *Electron Paramagn. Reson.*, 2013, **23**, 1–21.
- 9 C. V. Yalamagad, A. S. Achalkumar, D. S. S. Rao, M. Nobusawa, H. Akutsu, J. Yamada and S. Nakatsuji, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 3433–3437.
- 10 N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimono, Y. Uchida, K. Masaki, J. Yamauchi, Y. Aoki and H. Nohira, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 477–480.
- 11 N. Ikuma, R. Tamura, K. Masaki, Y. Uchida, S. Shimono, J. Yamauchi, Y. Aoki and H. Nohira, *Ferroelectrics*, 2006, **343**, 119–125.
- 12 K. Suzuki, Y. Uchida, R. Tamura, Y. Noda, N. Ikuma, S. Shimono and J. Yamauchi, *Soft Matter*, 2013, **9**, 4687–4692.
- 13 R. Kogo, F. Araoka, Y. Uchida, R. Tamura, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Appl. Phys. Express*, 2010, **3**, 041701.
- 14 Y. Uchida, R. Tamura, N. Ikuma, J. Yamauchi, Y. Aoki and H. Nohira, *Ferroelectrics*, 2008, **365**, 158–169.
- 15 *Self-Organized Organic Semiconductors: From Materials to Device Applications*, ed. Q. Li, Wiley & Sons, Hoboken, 2011.
- 16 C. Xue and Q. Li, in *Liquid Crystals Beyond Displays*, ed. Q. Li, Wiley & Sons, Hoboken, 2012, pp. 29–82.
- 17 *Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties and Applications*, ed. R. J. Bushby, S. M. Kelly and M. O'Neill, Springer, Dordrecht, 2013, vol. 169.
- 18 P. Ravat, T. Marszałek, W. Pisula, K. Müllen and M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12860–12863.
- 19 S. Castellanos, F. López-Calahorra, E. Brillas, L. Juliá and D. Velasco, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6516–6519.
- 20 A. Jankowiak, D. Pocięcha, J. Szczytko, H. Monobe and P. Kaszyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2465–2468.
- 21 A. Jankowiak, D. Pocięcha, H. Monobe, J. Szczytko and P. Kaszyński, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7064–7066.
- 22 A. Jankowiak, D. Pocięcha, J. Szczytko, H. Monobe and P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 319–324.
- 23 M. Jasiński, D. Pocięcha, H. Monobe, J. Szczytko and P. Kaszyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 14658–14661.
- 24 S. Ciastek, M. Jasiński and P. Kaszyński, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 33328–33333.
- 25 S. Ciastek, P. Kaszyński, D. Pocięcha and M. Jasiński, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 102343–102347.
- 26 P. Kaszyński, M. Jasiński, S. Ciastek, S. Kapuściński and K. Gębicki, *ARKIVOC*, 2017, (part ii), 345–368.
- 27 M. Jasiński, J. Szczytko, D. Pocięcha, H. Monobe and P. Kaszyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 9421–9424.
- 28 C. P. Constantinides and P. A. Koutentis, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2016, **119**, 173–207, and references therein. For recent developments in the synthesis of dihydrobenzo[e]-[1,2,4]triazin-4-yl radicals see: A. C. Sawa, S. I. Mirallai, G. A. Zissimou, A. A. Berezin, M. Demetriades, A. Kourtellaris, C. P. Constantinides, C. Nicolaides, T. Trypiniotis and P. A. Koutentis, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 7564–7575; J. A. Grant, Z. Lu, D. E. Tucker, B. M. Hockin, D. S. Yufit, M. A. Fox, R. Katakly, V. Chechik and A. C. O'Donoghue, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 12790–12793.
- 29 A. A. Berezin, G. Zissimou, C. P. Constantinides, Y. Beldjoudi, J. M. Rawson and P. A. Koutentis, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 314–327.
- 30 P. Kaszyński, C. P. Constantinides and V. G. Young, Jr., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 11149–11152.
- 31 G. Karekla, P. Papagiorgis, N. Panagi, G. A. Zissimou, C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, G. Itskos and S. C. Hayes, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 8604–8613.
- 32 M. Jasiński, K. Szymańska, A. Gardias, D. Pocięcha, J. Szczytko, H. Monobe and P. Kaszyński, unpublished results.
- 33 T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann and S. Laschat, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1139–1241.

- 34 W. Pisula and K. Müllen, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, vol. 8, pp. 627–673.
- 35 A. Bashir, A. Heck, A. Narita, X. Feng, A. Nefedov, M. Rohwerder, K. Müllen, M. Elstner and C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 21988–21996.
- 36 C. Ruiz, U. K. Pandey, R. Termine, E. M. García-Frutos, G. López-Espejo, R. P. Ortiz, W. Huang, T. J. Marks, A. Facchetti, M. C. Ruiz Delgado, A. Golemmé and B. Gómez-Lor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 26964–26971.
- 37 J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, vol. 4, pp. 43–68.
- 38 R. A. Reddy and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 907–961.
- 39 E. Gorecka, N. Vaupotič and D. Pociecha, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, vol. 4, pp. 681–713.
- 40 J. Hanna, A. Ohno and H. Iino, *Thin Solid Films*, 2014, **554**, 58–63.
- 41 H. Aboubakr, M.-G. Tamba, A. K. Diallo, C. Videlot-Ackermann, L. Belec, O. Siri, J.-M. Raimundo, G. H. Mehl and H. Brisset, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 23159–23168.
- 42 M. Funahashi, T. Yasuda and T. Kato, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, vol. 8, pp. 675–708.
- 43 W. Iglesias and A. Jáklí, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, vol. 8, pp. 799–836.
- 44 C. P. Constantinides, E. Obijalska and P. Kaszyński, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 916–919.
- 45 K. M. Khan, M. Rasheed, Zia-Ullah, S. Hayat, F. Kaukab, M. I. Choudhary, Atta-ur-Rahman and S. Perveen, *Bioorg. Med. Chem.*, 2003, **11**, 1381–1387.
- 46 S. Ciastek, K. Szymańska, P. Kaszyński, M. Jasiński and D. Pociecha, *Liq. Cryst.*, 2018, **45**, 11–21.
- 47 For details see the ESI†.
- 48 S. Ciastek-Iskrzycka, J. Gerding, P. Kaszyński and D. Pociecha, *Liq. Cryst.*, 2018, **45**, 000, DOI: 10.1080/02678292.2018.1441454.
- 49 M. Jasiński, K. Gębicki and P. Kaszyński, *Liq. Cryst.*, 2015, **42**, 982–988.
- 50 C. Tschierske, *Top. Curr. Chem.*, 2012, **318**, 1–108.
- 51 C. Tschierske, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, vol. 5, pp. 1–43.
- 52 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 53 N. Gimeno, M. B. Ros, J. L. Serrano and M. R. de la Fuente, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5235–5238.

Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry C.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2018

Electronic Supplementary Information for
Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl

Szymon Kapuściński,^a Anita Gardias,^b Damian Pocięcha,^c Marcin Jasiński,^a Jacek Szczytko,^b and

Piotr Kaszyński,^{a,d,e*}

^a Faculty of Chemistry, University of Łódź, Tamka 12, 91-403 Łódź, Poland

^b Faculty of Physics, University of Warsaw, Pasteura 5, 02093 Warsaw, Poland.

^c Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland

^d Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Poland

^e Department of Chemistry, Middle Tennessee State University, Murfreesboro, TN, 37130, USA

Table of Content:

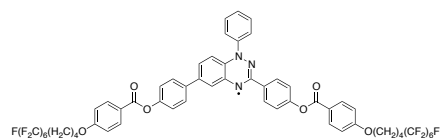
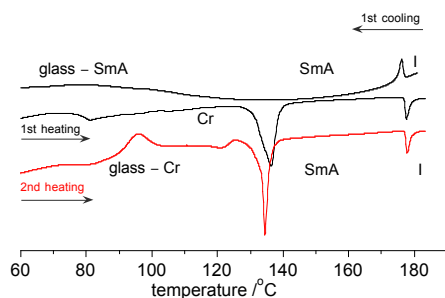
1. Additional DSC data	S2
2. Powder XRD measurements	S5
3. Additional textures	S8
4. EPR Spectroscopy	S9
5. Magnetization measurements and data analysis	S11
6. Computational details	S13
7. Archive for DFT results	S14

1. Additional DSC data

Table S1. Thermal properties of **1**[**m,n**], **2**[**4,6**][**6,n**] and triazine **12**[**6,6**].

Compound	Phase behaviour ^a <i>T</i> / °C
1 [12]	Cr 135 (29.4) I
2 [6,4]	Cr 134 (13.4) SmA 178 (1.4) ^b I
2 [6,6]	Cr 111 (6.6) SmA 174 (0.8) I
2 [6,8]	Cr 104 (13.3) SmA 164 (1.3) I
2 [6,10]	Cr 109 (9.7) SmA 158 (1.6) I
2 [4,6]	Cr 113 (10.3) I
2 [4,8]	Cr 103 (6.5) I
3 [4,6][6,6]	Cr 112 (10.7) SmA 127 (0.8) I
3 [4,6][6,8]	Cr 110 (14.9) SmA 116 (0.4) I
12 [6,6]	Cr 201 (16.0) SmX 259 (8.5) SmA 294 (4.6) I

^a Peak temperature on first heating. Heat of transition listed in the ESI. Cr-crystal, SmA-Smectic A phase, I-isotropic. ^b Enthalpy of transition in parentheses (kJ mol⁻¹).

**Fig. S1.** DSC traces of **2**[**6,4**]. The heating and cooling rates are 10 K min⁻¹.

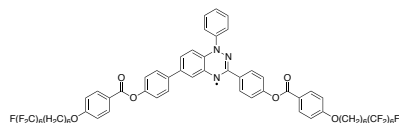
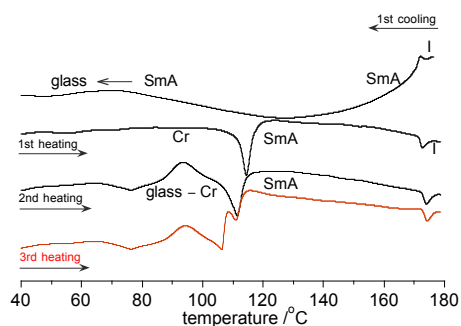


Fig. S2. DSC traces of **2[6,6]**. The heating and cooling rates are 10 K min^{-1} .

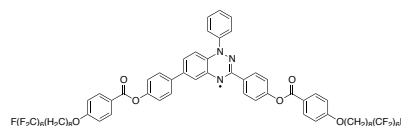
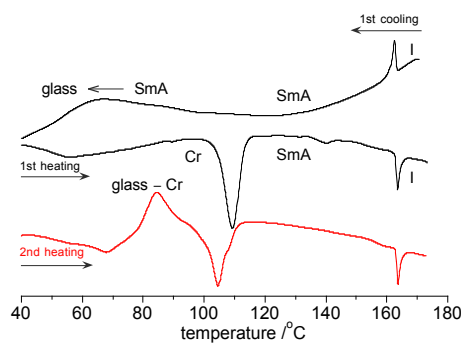


Fig. S3. DSC traces of **2[6,8]**. The heating and cooling rates are 10 K min^{-1} .

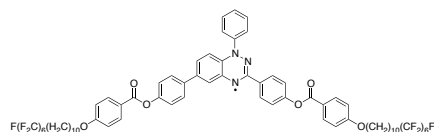
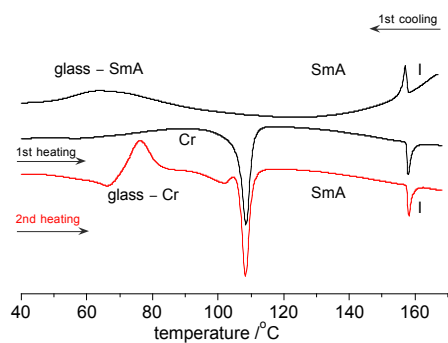
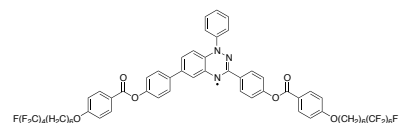
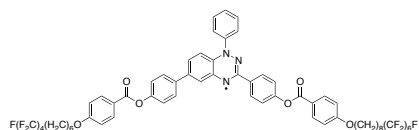


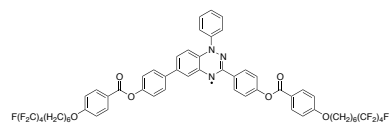
Fig. S4. DSC traces of **2[6,10]**. The heating and cooling rates are 5 K min^{-1} .



heating and cooling rates are 5 K min⁻¹.



heating and cooling rates are 5 K min⁻¹.



heating and cooling rates are 10 K min⁻¹.

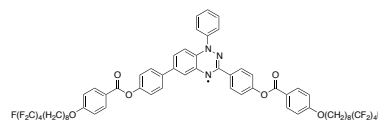
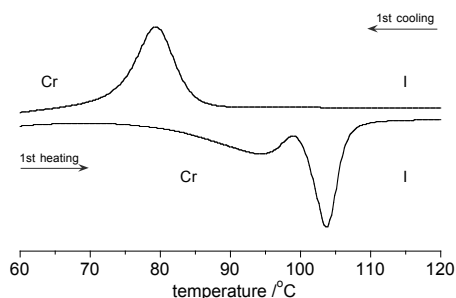


Fig. S8. DSC traces of **2[4,8]**. The heating and cooling rates are 10 K min^{-1} .

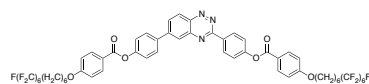
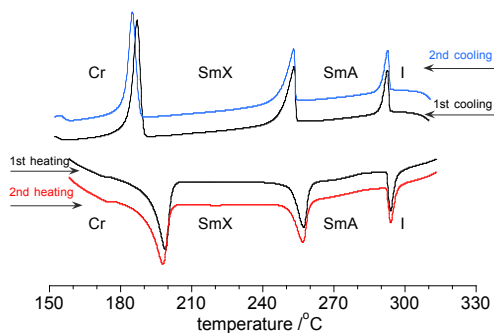


Fig. S9. DSC traces of benzo[e][1,2,4]triazine **12[6,6]**. The heating and cooling rates are 10 K min^{-1} .

2. Powder XRD measurements

X-ray diffraction experiments in broad angle range were performed with Bruker D8 GADDS (Cu $K\alpha$ radiation, Göbel mirror, point collimator, Vantec 2000 area detector) equipped with a modified Linkam heating stage. For small angle diffraction experiments Bruker Nanostar system was used (Cu $K\alpha$ radiation, cross-coupled Göbel mirrors, three pinhole collimation, Vantec 2000 area detector). Samples were prepared in a form of a thin film or a droplet on a heated surface. The X-ray beam was incident nearly parallel to sample surface. Results are shown in Fig. S10 – S16.

Analysis demonstrated that the temperature dependence for **2[6,n]**, **3[4,6][6,n]** is well described by a linear function, e.g. $d_{01} = a \cdot T + b$. For comparison purposes, thermal expansion coefficients are obtained from fitting of the $d_{01}(T)$ data to the linear function $d_{01} = a \cdot T + b$.

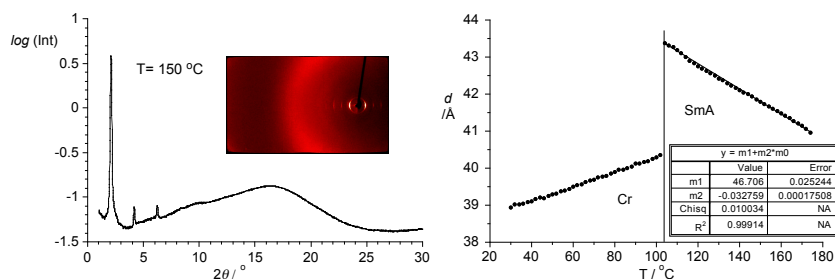


Fig. S10. Left: X-ray diffractogram for 2[6,4] obtained by integration of the 2D pattern at 150 °C. Right: Layer thickness d_{01} as a function of temperature; fitting the SmA datapoints in a range of 174 °C – 104 °C to the function $d_{01} = a \cdot T + b$

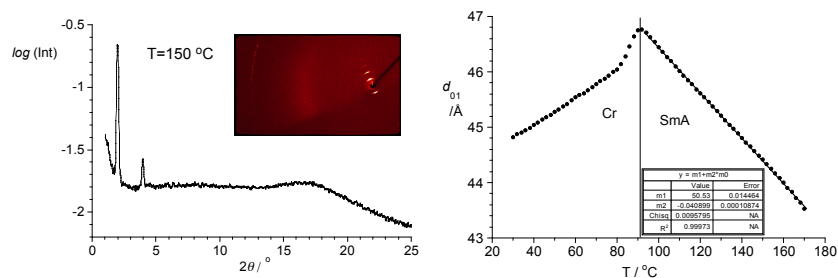


Fig. S11. Left: X-ray diffractogram for 2[6,6] obtained by integration of the 2D pattern at 150 °C. Right: Layer thickness d_{01} as a function of temperature; fitting the SmA datapoints in a range of 170 °C – 92 °C to the function $d_{01} = a \cdot T + b$

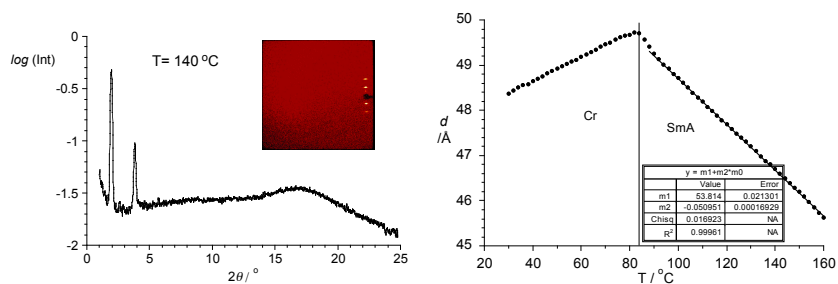


Fig. S12. Left: X-ray diffractogram for 2[6,8] obtained by integration of the 2D pattern at 140 °C. Right: Layer thickness d_{01} as a function of temperature; fitting the SmA datapoints in a range of 160 °C – 90 °C to the function $d_{01} = a \cdot T + b$

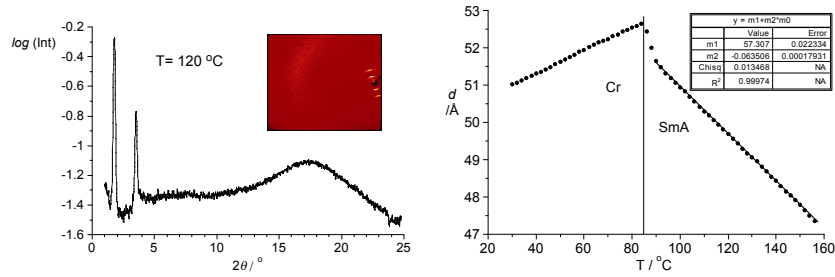


Fig. S13. Left: X-ray diffractogram for 2[6,10] obtained by integration of the 2D pattern at 120 °C. Right: Layer thickness d_{01} as a function of temperature; fitting the SmA datapoints in a range of 156 °C – 90 °C to the function $d_{01} = a \cdot T + b$

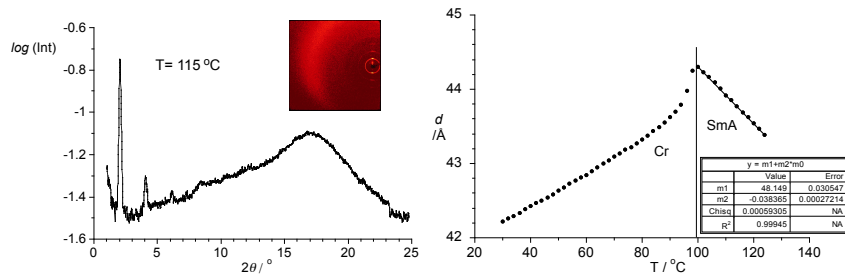


Fig. S14. Left: X-ray diffractogram for 3[4,6][6,6] obtained by integration of the 2D pattern at 115 °C. Right: Layer thickness d_{01} as a function of temperature; fitting the SmA datapoints in a range of 124 °C – 100 °C to the function $d_{01} = a \cdot T + b$

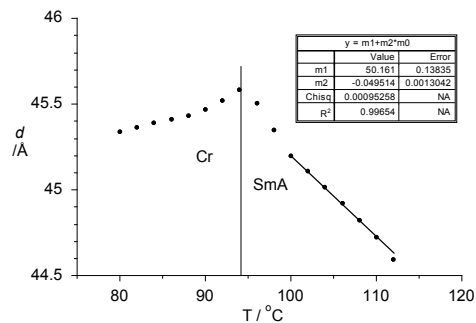


Fig. S15. Layer thickness d_{01} for **3[4,6][6,8]** as a function of temperature; fitting the SmA datapoints in a range of 112 °C – 100 °C to the function $d_{01} = a \cdot T + b$

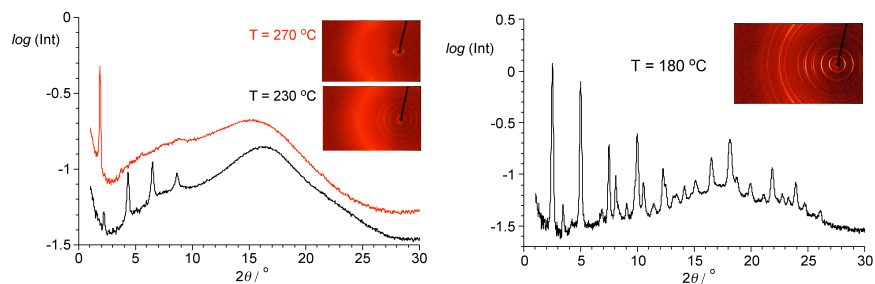


Fig. S16. X-ray diffractogram for **12[6,6]** obtained by integration of the 2D pattern at 270, 230 and 180 °C.

3. Additional textures

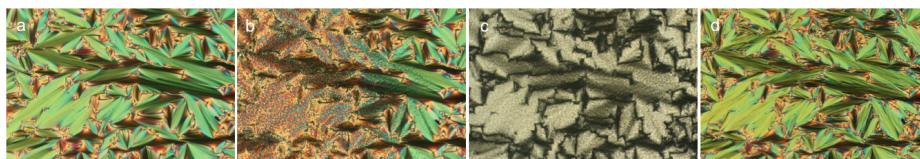


Fig. S167 Optical textures obtained on cooling from the isotropic phase of **12[6,6]**: a) SmA at $T = 290$ °C, (b) SmA–SmX transition at $T = 265$ °C, (c) SmX at $T = 255$ °C, and (d) SmA upon reheating to $T = 270$ °C.

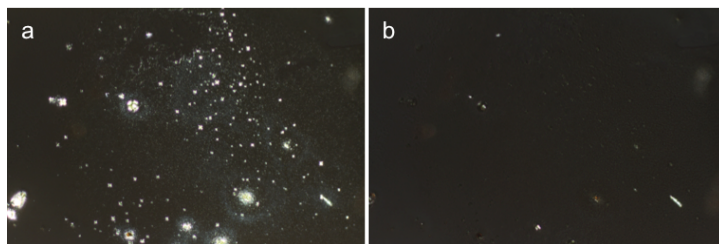


Fig. S18. Optical textures obtained by cooling from the isotropic phase of **12[6,6]** without the top cover glass: a) $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. EPR spectroscopy

Solution EPR spectrum for radicals **3[4,6][6,8]** was recorded using an X-band EPR spectrometer at RT in dilute and degassed solutions in CH_2Cl_2 . The microwave power was in a range of 5-70 mW with a modulation frequency 100 kHz, a modulation amplitude of 1.0 G_{pp} and spectral width of 80 G. Accurate g -values were obtained using solid DPPH as internal standard ($g = 2.0036$). Simulations were performed with the PEST program (EPR-WinSim.2002 version 0.98 for Windows; available at:

<http://www.niehs.nih.gov/research/resources/software/tox-pharm/tools/index.cfm> using DFT results for **3[4,6][6,8]** as the starting point for the simulation. The resulting $hfcc$ values were perturbed until the global minimum for the fit was achieved using the LMB1 algorithm of WinSim.^[5]

Simulation parameters:

DG = 0.22 G, LS=78.0 (78% Lorentzian, 22% Gaussian), $r = 0.985$

Experimental and simulated spectra are shown in Figure S19 and resulting $hfcc$ are listed in Table S2.

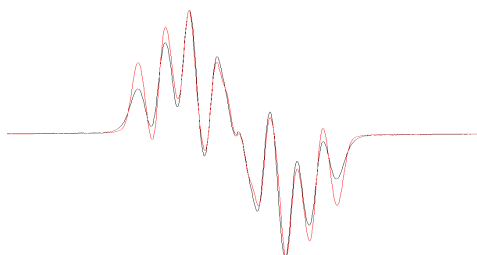


Figure S19. Experimental (black) and simulated (red) spectra for **3[4,6][6,8]** recorded in CH_2Cl_2 at 23 °C

Table S2. Experimental hyperfine coupling constants (G) for **3[4,6][6,8]** in CH_2Cl_2 at 23 °C.

N	7.606
N	4.748
N	4.736
H	1.869
H	0.933
H	0.398
H	0.791
H	0.104 (x2)
H	0.988
H	0.838
H	0.696
H	0.473
H	0.431
H	0.180 (x2)
H	0.304
H	0.738

Temperature dependent EPR spectra for neat **3[4,6][6,8]** (about 2 mg) were recorded using an X-band Bruker spectrometer typically every 2–3 K on cooling allowing for 1–2 min of stabilization. The samples were not degassed. The line width was measured as a difference in position of the maximum and minimum of the EPR signal. The double integral was obtained using Kaleidagraph software in two steps. First, the original curve was integrated, the slope was removed from the resulting function, and shifted to $y = 0$ line. Subsequently, the area under the curve was integrated in the range of 3300 G to 3400 G. The formula for the slope was obtained by fitting the linear portions of the integrated curve (on both sides of the peak) to a line.

5. Magnetization measurements and data analysis.

Experiments were conducted using SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-7T).

Analysis of the magnetic data was performed using $\chi \cdot T$ vs T plots (eq 1).

$$\chi \cdot T = (\chi_p + \chi_{dia}) \cdot T = C + \chi_{dia} \cdot T \quad (\text{eq 1})$$

where $C = 0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for an ideal paramagnet.

A sample of **2[4,6][6,8]** ($m = 8.49 \text{ mg}$, $6.22 \times 10^{-6} \text{ mol}$, $M_w = 1365.07 \text{ g mol}^{-1}$) was placed in a polycarbonate capsule fitted in a plastic straw. The sample was heated ($2 \text{ K} \rightarrow 400 \text{ K}$) and then cooled from the isotropic phase ($400 \text{ K} \rightarrow 2 \text{ K}$) at a rate 0.8 K min^{-1} in a magnetic field of 0.1 T . The total molar susceptibility of the sample, χ , as a function of temperature is shown in Figure S20 and a $\chi \cdot T$ vs T plot in Figure S21.

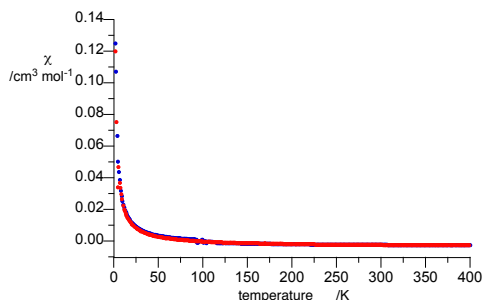


Figure S20. Molar magnetic susceptibility χ vs T obtained for **2[4,6][6,8]** on heating $2 \text{ K} \rightarrow 400 \text{ K}$ (red) and then on cooling $400 \text{ K} \rightarrow 2 \text{ K}$ (blue) at 0.1 T . Cooling and heating rates are 0.8 K min^{-1} .

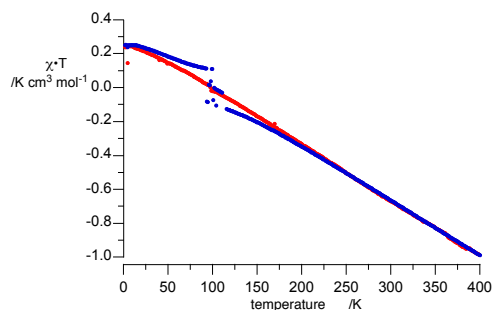


Figure S21. A $\chi_{\text{tot}} \cdot T$ vs T plot of molar magnetic susceptibility of **2[4,6][6,8]** obtained on heating 2 K $\rightarrow$ 400 K (red) and then on cooling 400 K $\rightarrow$ 2 K (blue) at 0.1 T. Cooling and heating rates are 0.8 K min $^{-1}$.

The diamagnetic correction, χ_{dia} , was determined from a linear portion of the $\chi \cdot T$ vs T plot in the temperature range 300 K – 400 K (Figure S22) for data obtained on cooling. The diamagnetic correction, $\chi_{\text{dia}} = -0.003242 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, obtained for the flat portion of the heating curved was applied to both the heating and cooling $\chi \cdot T$ curve. The resulting $\chi_p(T)$ and $\chi_{\text{p}} \cdot T(T)$ curves are shown in Figures S23 and S24, respectively.

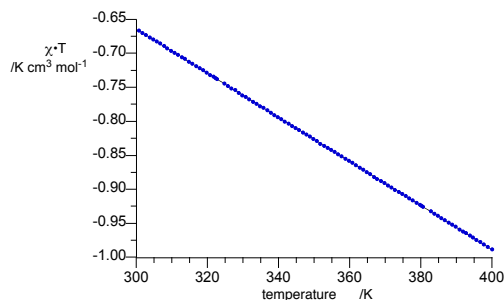


Figure S22. A linear portion of the $\chi \cdot T$ vs T plot for **3[4,6][6,8]** on heating (Figure S21) in a range of 400 K $\rightarrow$ 30 K. Best fit line: $\chi \cdot T = -0.003242(1) \cdot T + 0.3082(5)$, $r^2 = 0.9999$.

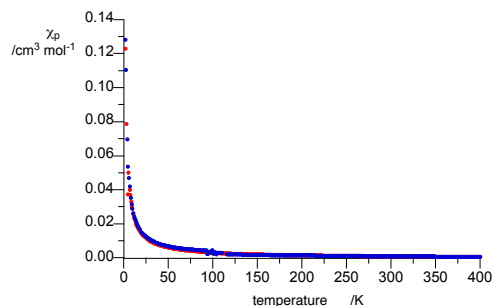


Figure S23. A χ_p vs T plot of molar magnetic susceptibility of **3[4,6][6,8]** obtained on heating 2 K $\rightarrow$ 400 K (red) and then on cooling 400 K $\rightarrow$ 2 K (blue) at 0.1 T. Cooling and heating rates are 0.8 K min $^{-1}$.

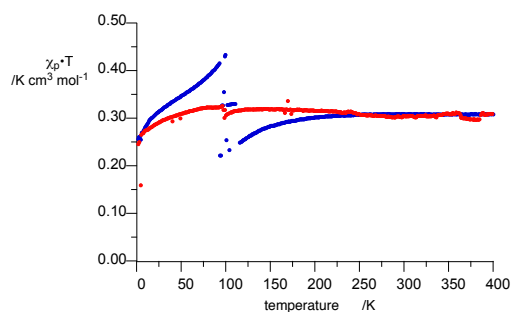


Figure S24. $\chi_p \cdot T$ vs plots T for **3[4,6][6,8]** after diamagnetic correction $\chi_{dia} = -0.003242$ cm 3 mol $^{-1}$, determined in Figure S20. Applied field 0.1 T and the cooling rate 0.8 K min $^{-1}$.

The discontinuity around 100 K is due to magnetization crossing 0 (see Figure S24).

6. Computational details

Quantum-mechanical calculations were carried out using Gaussian 09 suite of programs. Geometry optimizations for unconstrained molecules were undertaken at the B3LYP/6-31G* level of theory using default convergence limits. The alkoxy chains were set at the all-trans conformations coplanar with the benzene ring.

M. Jasiński, S. Kapuściński, P. Kaszyński,
„Stability of a columnar liquid crystalline phase in isomeric derivatives of the
1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl: Conformational effects in the core”
J. Mol. Liq. **2019**, 277, 1054-1059.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Stability of a columnar liquid crystalline phase in isomeric derivatives of the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl: Conformational effects in the core[☆]

Marcin Jasiński^a, Szymon Kapuściński^a, Piotr Kaszyński^{a,b,c,*}^a Faculty of Chemistry, University of Łódź, 91403 Łódź, Poland^b Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, 90363 Łódź, Poland^c Department of Chemistry, Middle Tennessee State University, Murfreesboro 37132, TN, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 October 2018

Received in revised form 18 November 2018

Accepted 2 January 2019

Available online 04 January 2019

Keywords:

Liquid crystals

Columnar phase

Stability

Conformations

Stable radical

ABSTRACT

Fluid phase behaviour of three isomeric 1,3,6-trisubstituted benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl derivatives with the half-disc molecular architecture was examined in the pure form and in binary mixtures. Results indicate that the position of substitution with two wedge-shaped 3,4,5-tridodecyloxyphenyl groups and one Ph group has dramatic impact on the *Col_h* phase stability, which ranges from 73 °C to presumably below –60 °C. Analysis of electronic and steric factors suggests that the intermolecular interactions of the wedge-shaped substituents are dominant and through their conformational behaviour they affect packing of the column's core and hence phase stability.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Self-organization of molecules in a liquid and formation of liquid crystalline phases [1] (mesophases) [2] is a reasonably well understood process involving nanosegregation of incompatible parts of anisometric molecules [3]. The mesophase stability critically depends on the molecular anisometry, and this relationship has been extensively investigated mainly in rod-like mesogens [4] and to a much smaller extent in bent-core and discotic derivatives [5]. Besides the steric bulk affecting static molecular anisometry, also conformational effects influence the packing fraction [6], which, in turn, impacts phase stability [7]. Such empirical structure – mesophase behaviour relationships in liquid crystals are of fundamental importance in the design of practical materials with desired properties for e.g. display applications [8].

Steric effects on discotic phase stability have been examined to a much smaller extent. It has been demonstrated, however, that an increase of steric bulk in the rigid core of a discotic liquid crystal leads to a decrease of phase stability, and the effect is stronger when the substituent is closer to the molecular center [9–12]. While the static bulk of

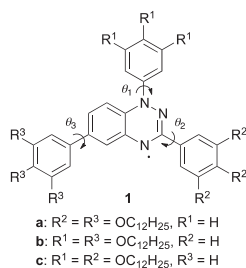
large substituents on mesophase is well documented in the literature, dynamic steric effects related to conformation of the biaryl junction are much less examined.

Recently, we have focused on the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl [13] which serves as a structural element of a new class of paramagnetic liquid crystals with conductive and magnetic properties [14–16]. The design of discotic materials derived from this spin-containing heterocycle involves substitution positions N(1), C(3) and C(6) with Ar groups (Fig. 1). In contrast to most core elements used in discotic liquid crystals, [17] the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl lacks higher symmetry (*C_s* point group symmetry) and all substitution positions, especially N(1), C(3) and C(6), are chemically and conformationally non-equivalent. Consequently, when the three substituents are not identical, such as in series **1** (Fig. 1), the question arises whether the substitution site affects self-organization of the liquid and stability of the mesophase and, if so, which way and to what extent. Answers to these questions are important in the context of development of other functional materials containing two or more benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl units connected through a central unit such as a benzene ring for molecular electronics and spintronic applications.

Herein, we examine three isomeric derivatives **1a–1c**, which differ in the position of attachment of two wedge-shaped groups and a small Ph substituent. We investigate their thermal and optical behaviour in the pure state and in binary mixtures, and optical spectroscopic studies augmented with DFT calculations.

[☆] Dedicated to Professor Janusz Zakrzewski of University of Łódź on the occasion of his 70th birthday.

* Corresponding author at: Faculty of Chemistry, University of Łódź, 91403 Łódź, Poland. E-mail address: piotr.kaszynski@mts.u.edu (P. Kaszyński).

Fig. 1. Structure of three isomers **1a–1c**.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

Radicals **1** were obtained following a general method [18], which involves azaphilic addition of aryllithium reagents to the appropriate benzo[e][1,2,4]triazine **2**, followed by aerobic oxidation of the initially formed anion, as shown in Scheme 1. Thus, compounds **1b** and **1c** were prepared in 75% and 84% yield, respectively, by treatment of the corresponding triazines **2b** and **2c** with excess freshly prepared 3,4,5-tridodecyloxyphenyllithium, in dry THF. Synthesis and properties of **1a** were described previously [14].

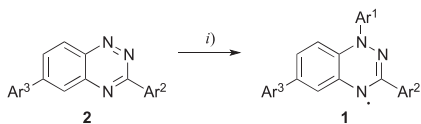
Synthesis of the requisite triazine **2b** was accomplished in three steps starting with benzhydrazide (**3**), which was N'-arylated with 4-bromo-1-fluoro-2-nitrobenzene to afford hydrazide **4** (Scheme 2). Its subsequent cyclization under reductive conditions gave 6-bromobenzo[e][1,2,4]triazine **5**, which upon Suzuki-Miyaura cross-coupling with 3,4,5-tridodecyloxyphenylboronic acid [14] provided the required triazine **2b** isolated in an overall yield of 30%. Arylation of the known 6-bromobenzo[e][1,2,4]triazine **6** [14] with phenylboronic acid under analogous Pd-catalyzed reaction conditions provided benzo[e][1,2,4]triazine **2c** in 90% yield (Scheme 3).

2.2. Liquid crystalline properties

Thermal behaviour of compounds in series **1** was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM). The results are shown in Table 1 and Figs. 2 and 3.

Among the three isomers only **1a** and **1c** exhibit a birefringent fluid phase (Table 1). The mesophase in the later derivatives is destabilized relative to that in **1a** by 35 K and appears as monotropic (Fig. 2). The structure of the mesophase in **1a** was established by powder XRD to be Col_h [14]. The meta-stable nature of the mesophase in **1c** precludes such an analysis, but the structural similarity of the two isomers, formation of typical textures (Fig. 3), and miscibility with **1a** (vide infra) strongly indicate the presence of the Col_h .

Compound **1b** does not form a mesophase even upon supercooling of the isotropic liquid by over 75 K to -5°C . To make a comparison of mesogenic properties of the three isomers and to get more insight into factors affecting their liquid crystalline behaviour, the isomers



Scheme 1. Synthesis of radicals **1a–1c**. Reagents and conditions: i) 1. $\text{Ar}^1\text{--Li}$ (ca. 2.0–2.5 equiv.), 0°C to rt, 40 min; 2. air, 30–50 min; **1b** – 75% yield, **1c** – 84% yield.

were investigated as low concentration (5–15 mol%) additives to two discotic benzo[e][1,2,4]triazinyl hosts, isomer **1a** and derivative **7** (Fig. 4), both exhibiting a Col_h phase [14]. The former host is a member of the isomeric series of “half-discs” **1**, while **7** is their “full-disc” analogue.

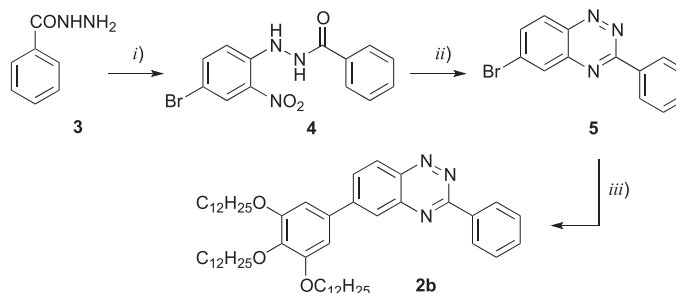
Analysis of data for binary mixtures with host **1a** demonstrated full miscibility with additive **1c** in the investigated range of concentrations, while the Col_h phase of 15 mol% mixture with additive **1b** was inhomogeneous. Both compounds destabilize the Col_h phase of the host with the non-mesogenic **1b** having stronger effect than **1c**, and the approximately linear dependence of the Col_h -I transition temperature on concentration is shown in Fig. 5. Extrapolation of transition temperatures to pure components gave their virtual transition temperatures $[T_{\text{Col}_h\text{--I}}]$, which together with the $T_{\text{Col}_h\text{--I}}$ for **1a** are in order consistent with behaviour of pure substances: $\mathbf{1a} > \mathbf{1c} > \mathbf{1b}$ (Table 1). To compare virtual transition temperature for all three derivatives, similar analysis was conducted for binary mixtures of **1** with “full-disc” host **7** (Fig. 4). Results demonstrate that all three isomers **1** destabilize the Col_h phase of the host, although to a much smaller extent than observed in host **1a**. The order of extrapolated $[T_{\text{Col}_h\text{--I}}]$ is identical as in previous experiments and follows: $\mathbf{1a} > \mathbf{1c} > \mathbf{1b}$. The smaller effect in host **7** than in **1a** results presumably from a better accommodation of the “half discs” of the additive by the “full discs” of the host. To explain the observed significantly different phase stability in the three isomers we focused on conformational properties of the Ph-core junction in series **1**.

DFT analysis of three methoxy analogues of series **1**, derivatives **8a–8c**, demonstrates that the dihedral angle θ vary significantly between different positions (Table 2). The highest torsion angle of about 46° is observed for the $\text{N}(1)\text{--Ar}$ junction in all three derivatives and the smallest of about 4° for the $\text{C}(3)\text{--Ar}$ connection. Small variations in the value of θ are due to the different electronic nature of the Ph vs 3,4,5-trialkoxyphenyl substituents: θ_1 and θ_2 are slightly smaller for the Ph than for the latter substituent.

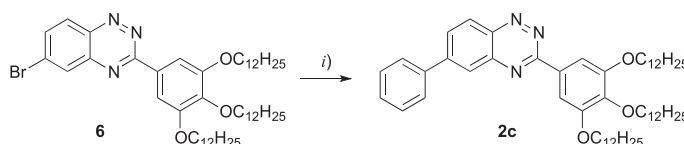
Analysis of data in Tables 1 and 2 indicates that the increasing phase stability in series **1** coincides with increasing torsion angle of the Ph substituent and decreasing sum of the torsion angle values for the wedge-shaped 3,4,5-trialkoxyphenyl substituents (Fig. 6). Thus, the most stable mesophase exhibits compound **1a** in which the Ph-core angle is the highest (44.6°) and the sum of the torsion angles for the 3,4,5-trialkoxyphenyl substituents is the smallest (40.9°) in the series. It is not clear which steric factor, maximum co-planarity of the wedge-shaped substituent or the Ph group, is dominant in phase stability. Interestingly, if the geometry-mesophase stability relationship holds for pure compounds then the expected $\text{Col}_h \rightarrow \text{I}$ transitions for the non-mesogenic **1b** is no higher than -60°C or about -130°C using two data points for $[T_{\text{Col}_h\text{--I}}]$ obtained in host **7** and $T_{\text{Col}_h\text{--I}}$ for the pure derivatives **1a** and **1c**. This prediction is consistent with the lack of mesophase appearance in the deeply supercooled sample of **1b**.

According to a model indicated for **1a** by powder XRD results [14], the “half-discs” overlap antiparallel in columns of the Col_h phase, as shown in Fig. 7 and evident from a comparable column size for **1a** ($a = 30.0 \text{ \AA}$) and for **7** ($a = 32.5 \text{ \AA}$). The nearly “radial” distribution of alkyl chains observed in the model for antiparallel two molecules of **1a** and favorable for column formation is also found in analogous models of **1b** and **1c** (see the SI). The model implies a high degree of co-planarity (low torsion angle) of the Ph group with the heterocycle to achieve the most efficient packing of the column core. Therefore, it is surprising that the most stable mesophase is observed for **1a** with the least co-planar Ph group (Table 2). A more plausible explanation for highest thermal stability of **1a** is the highest co-planarity of the wedge-shaped substituents, which through intermolecular interactions at the periphery of the column defines the overall separation between the molecules and hence packing of the column core.

An alternative explanation of the phase stability may involve dipolar interactions of the molecular cores. DFT calculations show that the



Scheme 2. Synthesis of benzo[e][1,2,4]triazine **2b**. *Reagents and conditions:* i) 4-bromo-1-fluoro-2-nitrobenzene (1.0 equiv.), DMSO, 85 °C, 6 h, 61% yield; ii) Sn powder (5.9 equiv.), AcOH, rt, 1.5 h, then reflux 25 min, 59% yield; iii) 3,4,5-tridodecyloxyphenylboronic acid (ca. 1.25 equiv.), Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF/H₂O, reflux, 24 h, 84% yield.



Scheme 3. Synthesis of key benzo[e][1,2,4]triazine **2c**. *Reagents and conditions:* i) PhB(OH)₂ (1.25 equiv.), Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF/H₂O, reflux, 24 h, 90% yield.

1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl is moderately polar with the net dipole of 3.08 D oriented approximately along the C(3)–C(8a) line (Fig. 8). Inspection of the molecular models suggests favorable dipolar interactions in all derivatives **1a–1c** with antiparallel molecular arrangements such as for **1a** in Fig. 7. Thus, the polarity should not significantly affect the molecular organization into columns and hence phase stability in the three isomeric derivatives.

2.3. Electronic absorption spectroscopy

The availability of the three isomers **1a–1c** permits to investigate the impact of the substitution pattern on absorption spectra.

All three isomers **1a–1c** exhibit typical for the Blatter radical [19] derivatives patterns in the UV–vis spectra: an intense absorption band at about 300 nm ($\log \epsilon \approx 4.6$), medium intensity absorptions at about 400 nm ($\log \epsilon \approx 4.0$) and a broad, low intensity absorption in the visible range up to about 600 nm (Fig. 9). Consequently, all three compounds appear as dark brown in solutions. The spectra for the three isomers differ in the middle range. Thus, exchanging the N(1)–Ph group in **1a** with the 3,4,5-trialkoxyphenyl shifts the maximum of absorption

at 428 nm to higher energies by about 13 nm in isomers **1b** and **1c** (Fig. 9 inset).

3. Summary and conclusions

Analysis of a series of isomeric “half-disc” derivatives **1** in the pure form and in binary mixtures suggests that the conformations and steric properties of the wedge-shaped substituents forming the periphery of the columns is the dominant factor affecting Col_h phase stability in this series. This tendency apparently overrides the conformational effects of the Ph substituent in the column's core. Thus, self-organization of molecules in the fluid phase of **1** prefers co-planar arrangements of the wedge-shaped substituents around the core, which presumably results in tighter packing of the cores, despite high torsion angle of the N(1) substituent in the core.

These findings provide an important insight into the design of other discotic mesogens derived from the benzo[e][1,2,4]triazinyl system.

Table 1
Mesogenic behaviour of series **1**.^a

Compound	Phase behaviour T/°C	Virtual Col _h → I transition ^b [T]/°C	
		in 1a	in 7
1a	Cr 46 Col _h 73 I ^c	–	[68 ± 1]
1b	Cr 73 I	[–13 ± 3]	[50 ± 3]
1c	Cr 69 (Col _h 38) ^d I	[9 ± 2]	[65 ± 2]

^a Cr = crystal, Col_h = columnar hexagonal, I = isotropic; peak transition temperatures of freshly prepared samples recorded on heating. Heating/cooling rates 5 K min^{–1}.

^b Virtual transition temperatures established from binary mixtures in the indicated host. For details see the text and SI.

^c Ref. [14].

^d Monotropic transition on cooling.

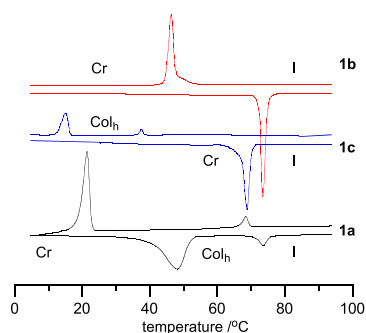


Fig. 2. DSC traces of **1a–1c**. Heating and cooling rates are 5 K min^{–1}.

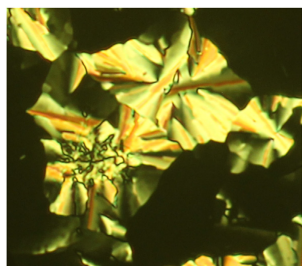


Fig. 3. Optical texture of a Col_h phase obtained for **1c** on cooling from the isotropic phase.

4. Computational details

Quantum-mechanical calculations were carried out using the Gaussian 09 suite of programs [20]. Geometry optimizations were undertaken at the B3LYP/6-31G(2d,p) level of theory using tight convergence limits.

5. Experimental section

5.1. General procedures

Reagents and solvents were used as received without further purification. Tetrahydrofuran was dried over sodium metal in the presence of benzophenone and distilled just before usage. Products were purified by flash chromatography on silica gel (230–400 mesh, Merck or Fluka). Reported yields refer to analytically pure samples. NMR spectra were recorded with a Bruker AVIII 600 instrument. Chemical shifts are reported relative to solvent residual peaks (^1H NMR: δ 7.26 ppm [CDCl_3]; δ 2.50 ppm [$\text{DMSO}-d_6$]; ^{13}C NMR: δ 77.0 ppm [CDCl_3]; δ 39.52 ppm [$\text{DMSO}-d_6$]). All ^{13}C NMR spectra are proton-decoupled. For detailed peak assignments 2D spectra were measured (COSY, HMQC, HMBC): unmarked signals below 100 ppm are triplets, while above 100 ppm are doublets. IR spectra were measured with a FTIR NEXUS spectrometer (as KBr pellets). MS spectra were performed with a Finnigan MAT-95 (EI-) or with a Varian 500-MS LC Ion Trap (ESI-) instruments. Positive ion MALDI mass spectra were recorded on the Voyager-Elite instrument in reflector mode. A 10 mg/mL solution of α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) in THF was used as the matrix. Melting points were determined in capillaries (MEL-TEMP II apparatus) and are uncorrected. UV-vis spectra were recorded with Perkin Elmer Lambda 45 Spectrometer in spectroscopic grade cyclohexane at concentrations of $2\text{--}20 \times 10^{-6}$ and fitted to the Beer-Lambert law. Synthesis of **1** was carried out under argon in a flame-dried flask with addition of the reactants via a syringe; subsequent manipulations were conducted in air.

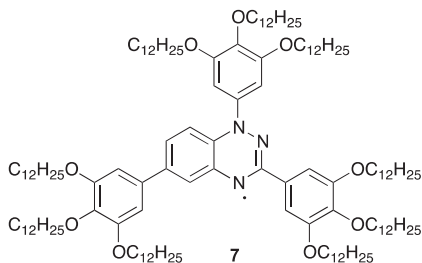


Fig. 4. The structure of discotic mesogen **7**; Cr 67 Col_h 75 1 , Ref. [14].

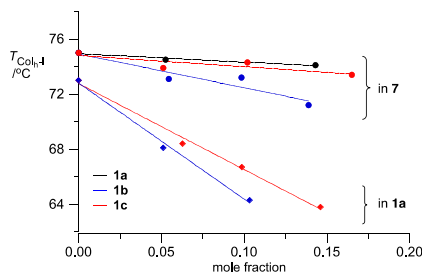


Fig. 5. Peak temperatures for enantiotropic $Col_h \rightarrow I$ transitions in binary mixtures of isomers **1** in "full disc" **7** and in "half-disc" **1a** hosts.

5.2. Synthesis of 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazinyl radical **1**. A general procedure

To a solution of 1-bromo-3,4,5-tridodecyloxybenzene [21] (710 mg, 1.00 mmol) in dry THF (18 mL), a solution of *tert*-BuLi (1.7 M in pentane, 1.29 mL, 2.20 mmol) was added dropwise at -25°C . The resulting mixture was stirred at this temperature until the starting bromide was fully consumed (20 min, TLC monitoring of samples quenched with acetone; SiO_2 , petroleum ether/ CH_2Cl_2 3:1, visualization with the *p*-anisaldehyde stain), and the cooling bath was removed to allow the mixture slowly warm up. After the yellow color of the solution faded indicating decomposition of excess *tert*-BuLi, the mixture was cooled to -40°C , and immediately used for subsequent step.

An excess solution of freshly prepared 3,4,5-tridodecyloxyphenyllithium (ca. 0.40–0.50 mmol) in dry THF was added dropwise at 0°C to a vigorously stirred solution of appropriate benzo[e][1,2,4]triazine **2** (167 mg, 0.20 mmol) in dry THF (1.5 mL) under Ar atmosphere. The mixture was kept at rt. for 30 min, then it was opened to air, diluted with petroleum ether (ca. 25 mL), and the stirring was continued for 1.5 h. After solvents were removed under reduced pressure, the resulting mixture was flash chromatographed on silica gel (SiO_2 deactivated with 2% Et_3N in petroleum ether before usage; petroleum ether/ Et_2O 5:1). Crude product was washed with hot MeCN (3×100 mL) to remove 3,4,5-($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$) $_3\text{C}_6\text{H}_3$ byproduct (TLC monitoring), and purified by column chromatography (deactivated SiO_2 , petroleum ether/ Et_2O 8:1; visualization with *p*-anisaldehyde stain) to yield pure **1**, which was recrystallized 6 times from a MeCN/EtOAc mixture.

5.2.1. 3,6-Bis(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-1-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (**1a**) [14]

UV (cyclohexane), λ_{max} (log ϵ) 296 (4.70), 375 (3.85), 428 (3.91), 620 (2.78) nm.

Table 2
DFT calculated^a torsion angles θ for Ph-core junction in **8**.

Compound	Torsion angle ^b		
	$\theta_1/^\circ$	$\theta_2/^\circ$	$\theta_3/^\circ$
8a : $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^1 = \text{H}$	44.6	4.2	36.7
8b : $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$	46.5	3.9	36.4
8c : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^3 = \text{H}$	47.3	4.7	36.9

^a B3LYP/6-31G(2d,p) level of theory, tight convergence.

^b Defined as θ_1 : $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{Ph}}-\text{N}(1)-\text{N}(2)$; θ_2 : $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}(3)-\text{N}(4)$; θ_3 : $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}(6)-\text{C}(7)$.

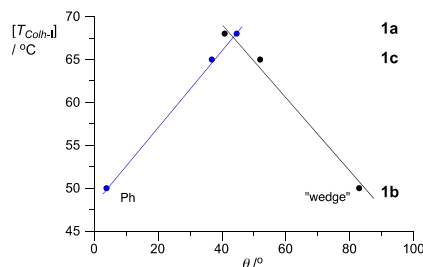


Fig. 6. A plot of virtual transition temperatures $[T_{Colh-1}]$ in host **7** vs values of torsion angles θ for the Ph group (blue) and the sum of two torsion angles for the wedge-shaped 3,4,5-trialkoxypheyl substituents (black) attached to the core. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

5.2.2. 1,6-Bis(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-3-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (**1b**)

Off-white solid; yield: 220 mg (75%); UV (cyclohexane), λ_{max} (log ϵ): 293 (4.54), 350 (3.90), 412 (4.10), 519 (3.17) nm; IR (KBr) ν 1584, 1469, 1237, 1119 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1466.4 (100, $[M]^+$). Anal. Calcd for $C_{97}H_{162}N_3O_6$: C, 79.45; H, 11.14; N, 2.87. Found: C, 79.56; H, 11.23; N, 2.78.

5.2.3. 1,3-Bis(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-6-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (**1c**)

Green solid; 84% yield; UV (cyclohexane), λ_{max} (log ϵ): 299 (4.66), 354 (3.97), 414 (3.91), 586 (2.94), 617 (2.85) nm; IR (KBr) ν 1593, 1501, 1468, 1442, 1380, 1230, 1122 cm^{-1} ; MALDI-MS, m/z 1466.4 (100, $[M]^+$). Anal. Calcd for $C_{97}H_{162}N_3O_6$: C, 79.45; H, 11.14; N, 2.87. Found: C, 79.33; H, 11.29; N, 2.73.

5.3. Synthesis of 3,6-diarylbenzo[e][1,2,4]triazine **2**. A general procedure

A solution of 6-bromobenzo[e][1,2,4]triazine derivative **5** or **6** (1.00 mmol), K_2CO_3 (516 mg, 3.73 mmol), and appropriate arylboronic acid (1.25 mmol) for the preparation of 3,4,5-tridodecyloxyphenylboronic acid, see ref. [14]) in THF/H₂O (5:2 mixture, 25 mL) was degassed by a repeated procedure of freeze-pump-thaw and $Pd(PPh_3)_4$ (144 mg, 10 mol% with respect to the boronic acid) was added. The mixture was refluxed for 24 h, poured into water (70 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 $\times$ 50 mL). Combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , and the solvents were removed under reduced pressure. Crude product was flash chromatographed (SiO_2 , gradient petroleum ether/ CH_2Cl_2 1:1 to pure CH_2Cl_2) and recrystallized from EtOH/EtOAc mixture to give 3,6-diaryl benzo[e][1,2,4]triazine **2**.

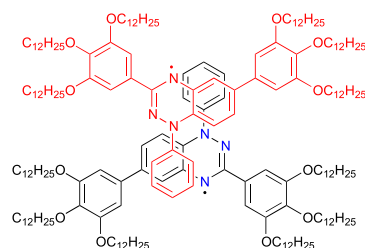


Fig. 7. A proposed antiparallel arrangement of molecules **1a** in a column of the Colh phase.

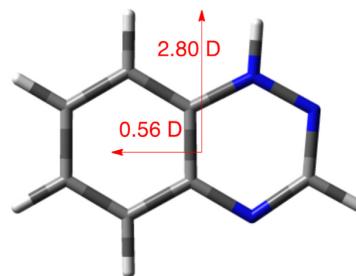


Fig. 8. Electric dipole components μ_x and μ_y in the parent 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (the B3LYP/6-31G(2d,p) level of theory).

5.3.1. 6-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)-3-phenylbenzo[e][1,2,4]triazine (**2b**)

Yellow solid; 84% yield; mp 95–96 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23–1.41 (m, 48H), 1.49–1.54 (m, 6H), 1.80 (quint, J = 6.6 Hz, 2H), 1.87 (quint, J = 6.6 Hz, 4H), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.10 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.97 (s, 2H), 7.57–7.62 (m, 3H), 8.07 (dd, J_1 = 8.8 Hz, J_2 = 1.9 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 8.55 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.76–8.79 (m, 2H) ppm; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 14.1(q), 22.68, 22.70, 26.14, 26.15, 29.36, 29.40, 29.43, 29.5, 29.62, 29.65*, 29.66*, 29.71*, 29.75, 29.76, 30.4, 31.93, 31.95, 69.5, 73.7, 106.6*, 125.4, 128.8*, 129.0*, 129.7, 130.2, 131.4, 133.8(s), 135.8(s), 139.8(s), 141.5(s), 145.8(s), 148.4(s), 153.8(s)*, 160.2(s) ppm (*higher intensity); IR (KBr) ν 1581, 1467, 1439, 1331, 1135 cm^{-1} ; EI-MS, m/z 835.7 (28, $[M]^+$), 807.6 (100, $[M-N_2]^+$). Anal. Calcd for $C_{55}H_{85}N_3O_3$: C, 78.99; H, 10.24; N, 5.02. Found: C, 78.79; H, 10.31; N, 5.01.

5.3.2. 3-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)-6-phenylbenzo[e][1,2,4]triazine (**2c**)

Yellow solid; 90% yield; mp 65–66 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 0.880 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 0.883 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.24–1.42 (m, 48H), 1.50–1.56 (m, 6H), 1.80 (quint, J = 6.5 Hz, 2H), 1.89 (quint, J = 6.5 Hz, 4H), 4.10 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.18 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 7.48–7.52 (m, 2H), 7.54–7.58 (m, 2H), 7.79–7.82 (m, 2H), 8.05 (s, 2H), 8.07 (dd, J_1 = 8.7 Hz, J_2 = 1.8 Hz, 1H), 8.27 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.55 (d, J = 8.7 Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 14.1(q), 22.69, 22.70, 26.14, 26.18, 29.37, 29.40, 29.5*, 29.63, 29.67*, 29.68*, 29.71, 29.72, 29.75, 29.77, 30.4, 31.93, 31.95, 69.3, 73.6, 107.2*, 126.0, 127.7*, 129.21, 129.25*, 129.8, 129.9, 130.4(s), 138.9(s), 141.5(s), 141.6(s), 145.5(s), 148.1(s), 153.6(s)*, 160.0(s) ppm (*higher intensity); IR (KBr) ν 1616, 1584, 1489, 1467, 1451, 1432, 1347, 1122,

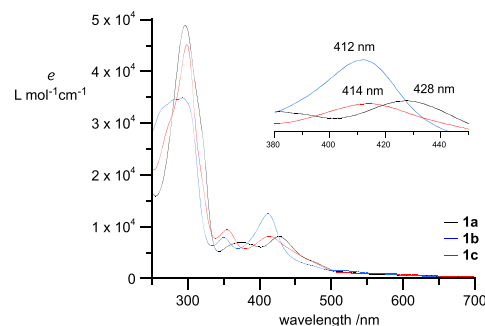


Fig. 9. UV-vis spectra for derivatives **1a–1c**.

755, 720 cm^{-1} ; ESI-MS, m/z 859 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 837 ($[\text{M} + \text{H}]^+$). Anal. Calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{85}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 78.99; H, 10.24; N, 5.02. Found: C, 78.86; H, 10.31; N, 5.09.

5.4. Synthesis of *N'*-(4-bromo-2-nitrophenyl)benzhydrazide (**4**)

A mixture of 4-bromo-1-fluoro-2-nitrobenzene (4.40 g, 20.00 mmol, 2.43 mL) and benzhydrazide (**3**, 2.72 g, 20.00 mmol) in dry DMSO (15 mL) was stirred at 85 °C for 6 h. The mixture was allowed to reach room temperature, diluted with EtOAc (150 mL) and extracted with H_2O (3×50 mL). The separated organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered, and the solvents were removed in vacuo. The crude product was purified by recrystallization from hot EtOH (two times) to provide 4.10 g (61% yield) of benzhydrazide **4** as orange crystals: mp 199–201 °C; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 600 MHz) δ 7.15 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.54 (brt, $J \approx 7.6$ Hz, 2H), 7.62 (brt, $J \approx 7.4$ Hz, 1H), 7.72 (dd, $J_1 = 9.1$ Hz, $J_2 = 2.3$ Hz, 1H), 7.95 (brd, $J \approx 7.9$ Hz, 2H), 8.23 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 9.52 (brs, 1H), 10.82 (brs, 1H) ppm; ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 151 MHz) δ 107.8(s), 117.3, 127.51*, 127.55, 128.5*, 132.07, 132.13(s), 132.14(s), 138.7, 144.6(s), 166.1(s) ppm (*higher intensity); IR (KBr) ν 3326 (N—H), 3237 (N—H), 1654 (C=O), 1527, 1511, 1473, 1328, 1258, 1217, 1135, 685, 660 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}_3$: C, 46.45; H, 3.00; N, 12.50. Found: C, 46.37; H, 2.95; N, 12.65.

5.5. Synthesis of 6-bromo-3-phenylbenzo[e][1,2,4]triazine (**5**)

To a suspension of benzhydrazide **4** (2.60 g, 7.74 mmol) in glacial acetic acid (50 mL), Sn powder (5.39 g, 45.40 mmol) was added, and the mixture was vigorously stirred at ambient temperature for 1.5 h. The resulting mixture was heated by immersing the reaction flask into a preheated oil bath at 130 °C for 25 min. After cooling, the mixture was extracted with EtOAc (300 mL) and H_2O (150 mL), and the layers were separated. The organic layer was washed with H_2O (4×100 mL), then with sat. NaHCO_3 (3×50 mL), and dried over Na_2SO_4 . The resulting mixture was dissolved in a $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mixture (1:1, 50 mL), solid NaIO_4 (2.47 g, 11.55 mmol) was added, and the mixture was stirred at room temperature until the oxidation of the respective dihydro-derivative was completed (TLC monitoring, CH_2Cl_2). The mixture was filtered, the filtrate was evaporated, and the resulting dark-red residue was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2). The product was recrystallized from hot EtOH to afford 1.31 g (59% yield) of bromobenzo[e][1,2,4]triazine **5** as an orange solid: mp 141–142 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 7.58–7.61 (m, 3H), 7.89 (dd, $J_1 = 8.9$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 8.39 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.73–8.75 (m, 2H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 128.9*, 129.0*, 130.6(s), 130.8, 131.4, 131.8, 134.0, 135.2(s), 141.6(s), 145.2(s), 160.2(s) ppm (*higher intensity); IR (KBr) ν 1594, 1508, 1448, 1325, 1011, 902, 774, 701 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrN}_3$: C, 54.57; H, 2.82; N, 14.69. Found: C, 54.55; H, 2.77; N, 14.81.

5.6. Preparation of binary mixtures

A mixture of known amounts of additive **1** (~ 1 μmol) and the host (**1a** or **7**, ~ 10 μmol) was placed in a small vial and 1,2-dichloroethane (0.1 mL) was added. The mixture was heated and stirred with a spatula at 50 °C (hot stage) to give a homogeneous solution. The solvent was removed under stirring at about 80 °C and the resulting mixture was analyzed by POM to confirm homogeneity. Typically, each mixture was analyzed by DSC in 3 heating-cooling cycles and reproducible results (within 0.5 K) were averaged. The resulting transition peak

temperatures $T_{\text{Colh-1}}$ were used to obtain virtual transition temperatures [$T_{\text{Colh-1}}$] for the additive by linear extrapolation to $x_i = 1$ with the intercept value set at the $T_{\text{Colh-1}}$ for the pure host (73 °C for **1a** and 75 °C for **7**) [14]. This approach is especially suitable for comparison of structurally similar derivatives in the same host. It provides information on the relative ability to support a mesophase rather than transition temperatures close to those measured for the pure additives.

Acknowledgements

Support for this project was provided by the National Science Center (2017/25/N/ST5/01805 and 2014/13/B/ST5/04525).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.014>.

References

- [1] P.J. Collings, *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*, 2nd ed. Princeton University Press, Princeton, NJ, 2002.
- [2] J.W. Goodby, E.J. Davis, in: J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H.F. Gleeson, P. Raynes (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 1, Wiley-VCH, Mörlenbach, Germany 2014, pp. 27–58.
- [3] C. Tschierske, in: J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H.F. Gleeson, P. Raynes (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 5, Wiley-VCH, Mörlenbach, Germany 2014, pp. 1–43.
- [4] D. Demus, in: D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 1, Wiley-VCH, New York 1998, pp. 133–187.
- [5] S.J. Cowling, in: J.W. Goodby, E.J. Davis, R.J. Mandle, J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H.F. Gleeson, P. Raynes (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 1, Wiley-VCH, Mörlenbach, Germany 2014, pp. 231–260.
- [6] D. Demus, A. Hauser, in: H.-D. Koswig (Ed.), *Selected Topics in Liquid Crystal Research*, Akademie-Verlag, Berlin, Germany 1990, pp. 19–44.
- [7] H.J. Deutscher, R. Frach, C. Tschierske, H. Zschke, in: H.-D. Koswig (Ed.), *Selected Topics in Liquid Crystal Research*, Akademie-Verlag, Berlin, Germany 1990, pp. 1–18.
- [8] D. Coates, in: B. Bahadur (Ed.), *Liquid Crystals, Applications and Uses*, vol. 1, World Scientific, New Jersey 1990, pp. 91–137.
- [9] P. Hindmarsh, M. Hird, P. Styring, J.W. Goodby, J. Mater. Chem. 3 (1993) 1117–1128.
- [10] P. Hindmarsh, M.J. Watson, M. Hird, J.W. Goodby, J. Mater. Chem. 5 (1995) 2111–2123.
- [11] K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, Liq. Cryst. 22 (1997) 113–119.
- [12] S.K. Varshney, Liq. Cryst. 40 (2013) 1477–1486.
- [13] C.P. Constantinides, P.A. Koutentis, Adv. Heterocycl. Chem. 119 (2016) 173–207.
- [14] M. Jasiński, J. Szczytko, D. Pocięcha, H. Monobe, P. Kaszyński, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 9421–9424.
- [15] S. Kapuscinski, A. Gardias, D. Pocięcha, M. Jasiński, J. Szczytko, P. Kaszyński, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 3079–3088.
- [16] M. Jasiński, K. Szymańska, A. Gardias, D. Pocięcha, H. Monobe, J. Szczytko, P. Kaszyński, ChemPhysChem 20 (2019) <https://doi.org/10.1002/cphc.201800965>.
- [17] T. Wohrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J.C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, Chem. Rev. 116 (2016) 1139–1241.
- [18] C.P. Constantinides, E. Obijalska, P. Kaszyński, Org. Lett. 18 (2016) 916–919.
- [19] G. Karecla, P. Papagiorgis, N. Panagi, G.A. Zissimou, C.P. Constantinides, P.A. Koutentis, G. Itskos, S.C. Hayes, New J. Chem. 41 (2017) 8604–8613.
- [20] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A, vol. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [21] T. Yasuda, T. Shimizu, F. Liu, G. Ungar, T. Kato, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 13437–13444.

Supporting Information for
Stability of a columnar liquid crystalline phase in isomeric derivatives of the 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl: conformational effects in the core

Marcin Jasiński,^a Szymon Kapuściński,^a and Piotr Kaszyński^{a,b,c}

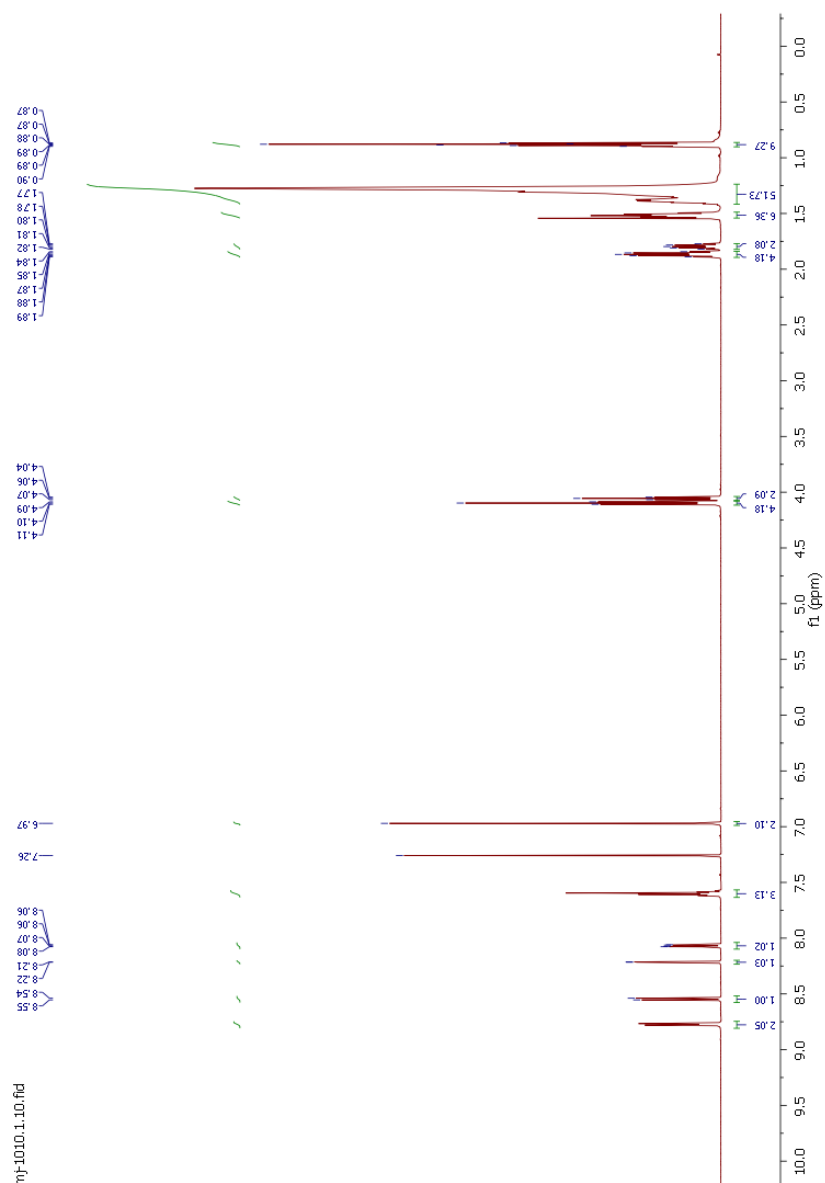
^a Faculty of Chemistry, University of Łódź, 91403 Łódź, Poland

^b Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, 90363 Łódź, Poland

^c Department of Chemistry, Middle Tennessee State University, Murfreesboro, 37132 TN, USA

Table of Content:

1. NMR spectra	S2
2. Thermal analysis	S10
3. DFT computational details and torsion angle values	S14
4. UV-vis results	S15
5. Archives for DFT results	S16
6. References	S19



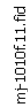


Figure S2. ^{13}C NMR of **2b** (CDCl_3 , 151 MHz).

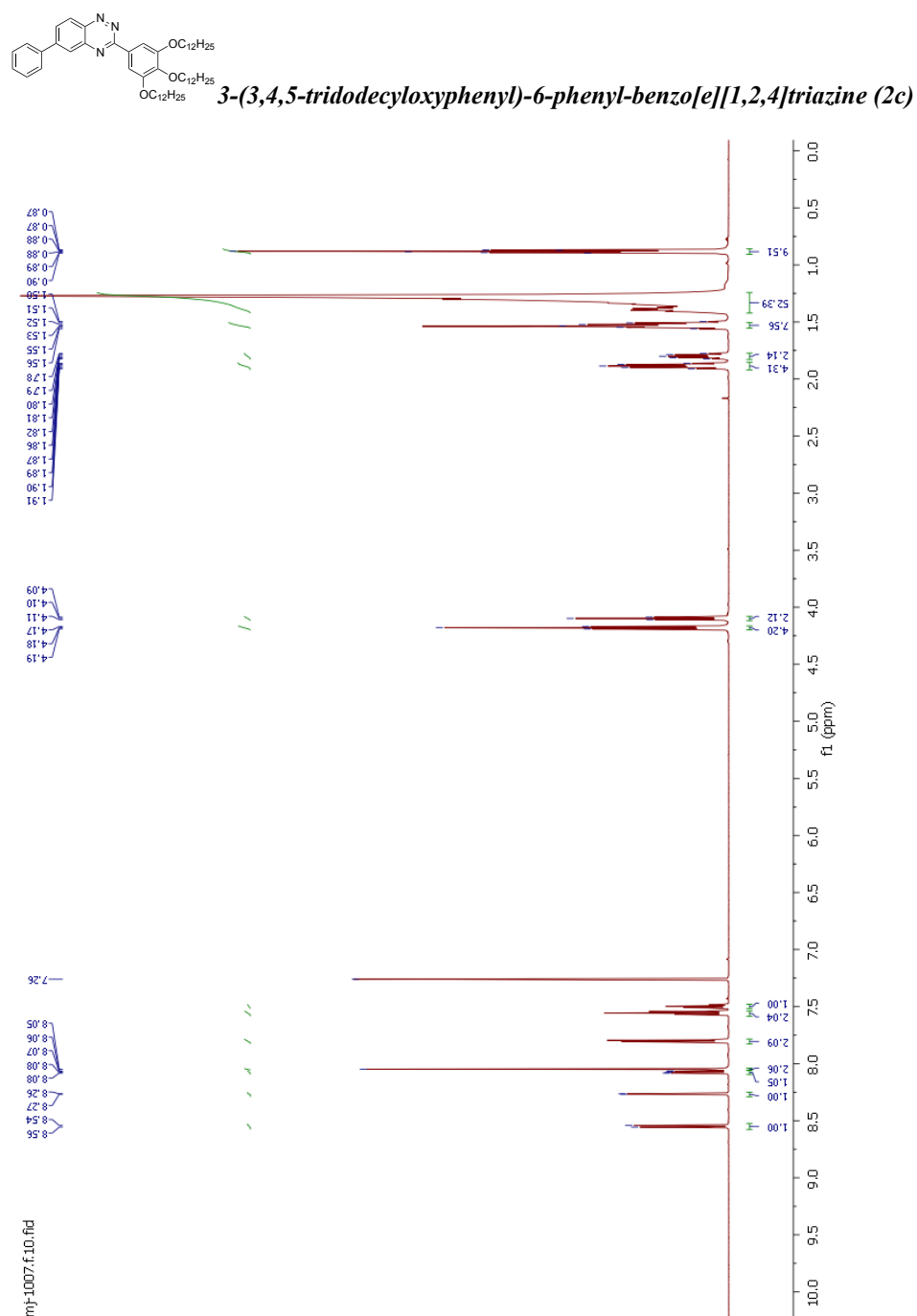


Figure S3. ¹H NMR of **2c** (CDCl₃, 600 MHz).

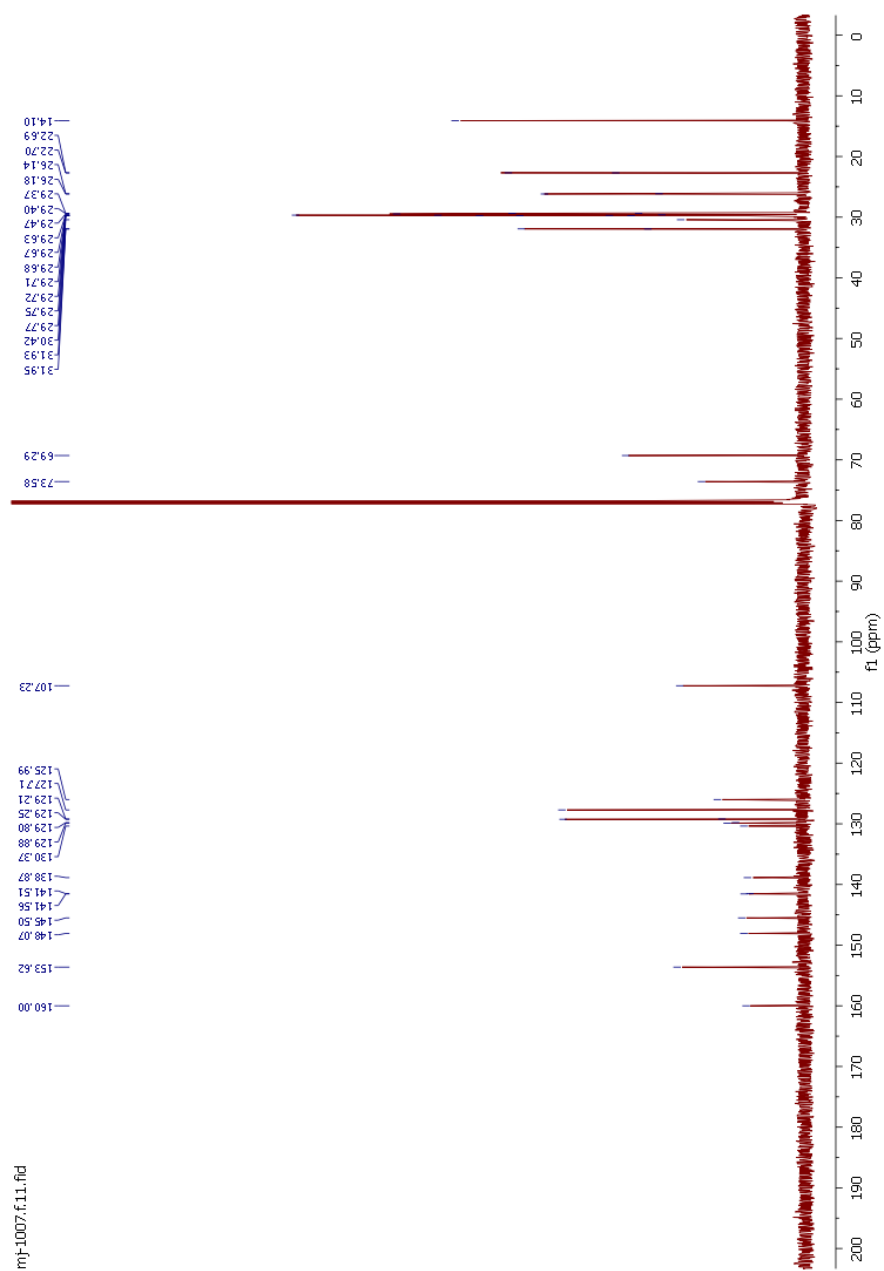


Figure S4. ¹³C NMR of 2c (CDCl₃, 151 MHz).

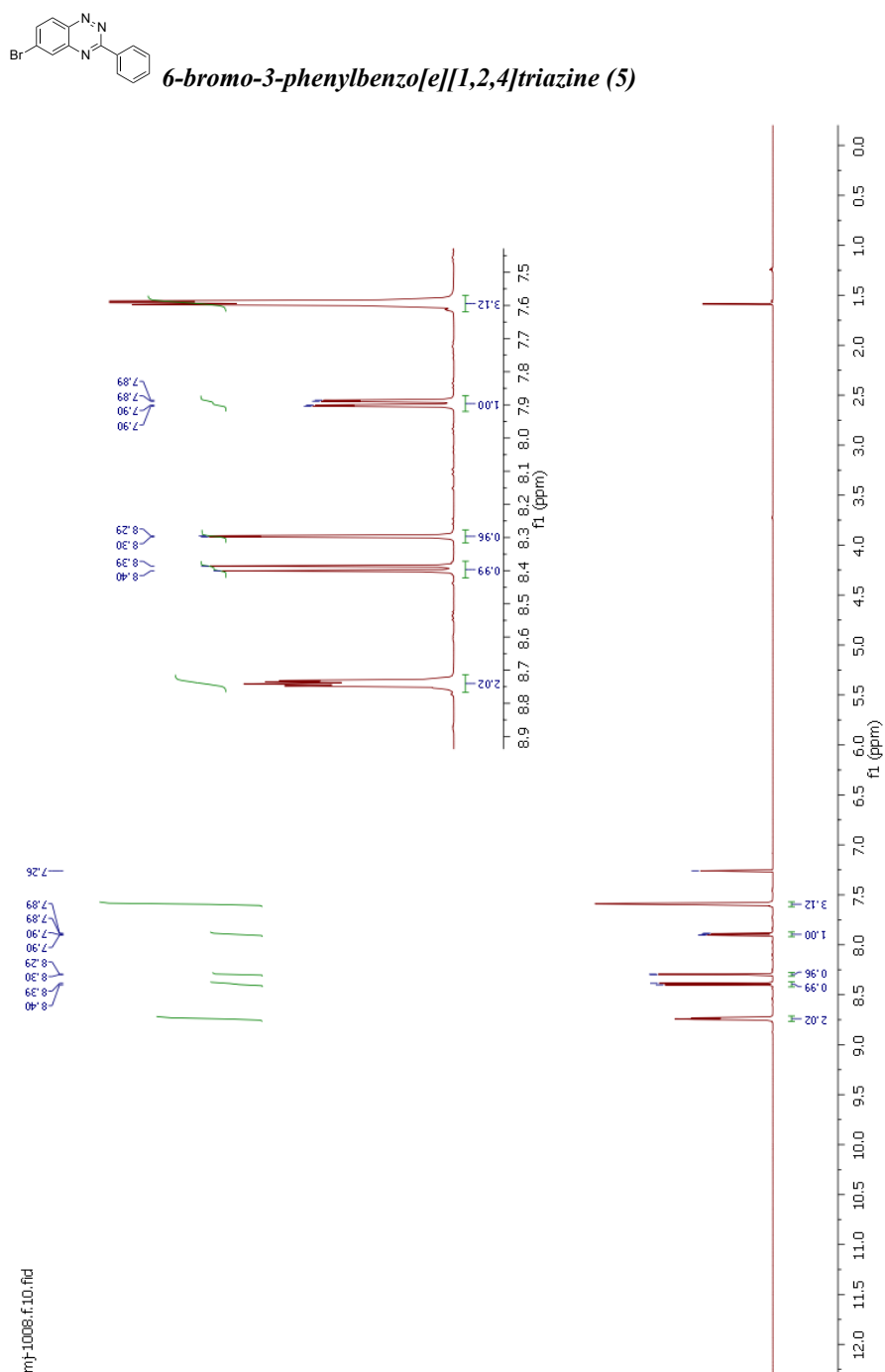


Figure S5. ^1H NMR of **5** (CDCl_3 , 600 MHz).

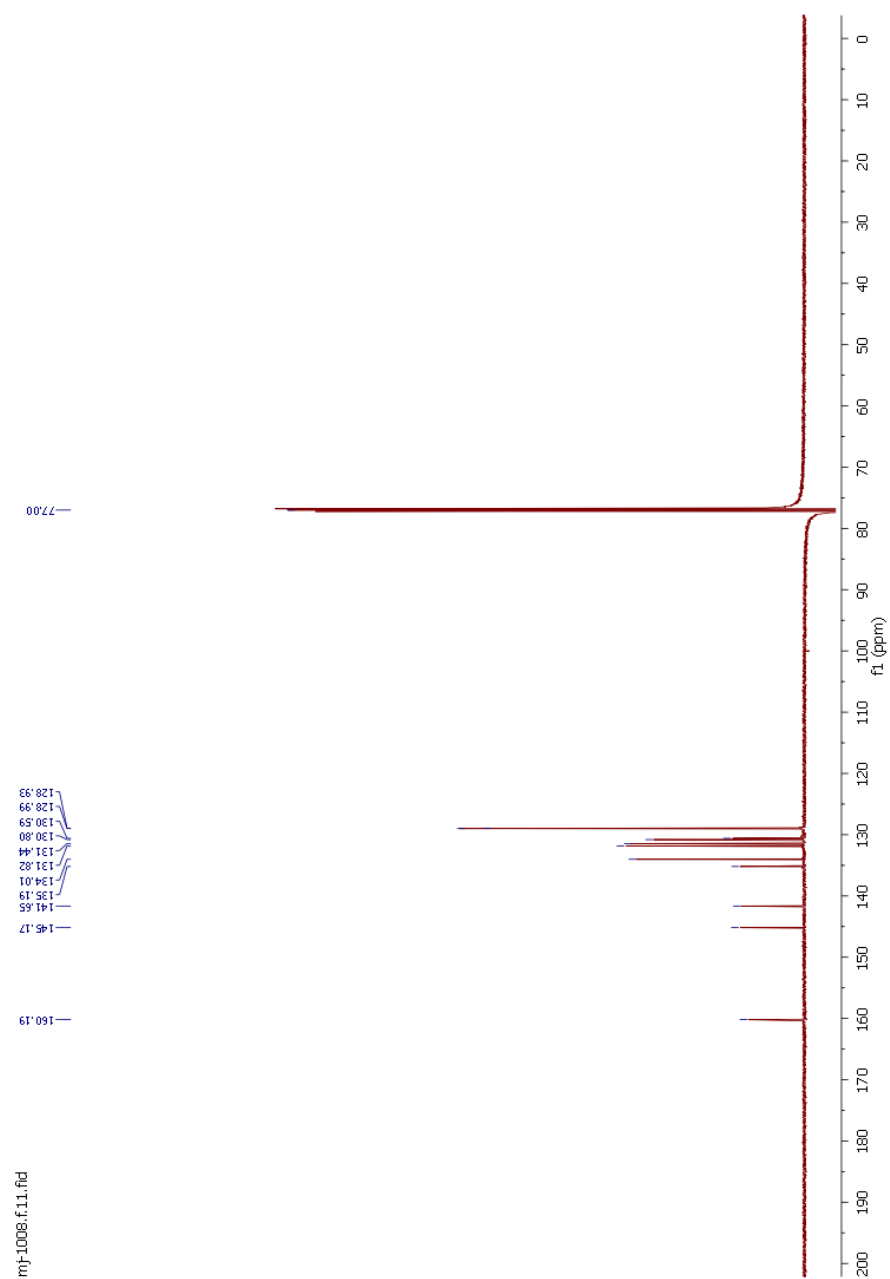
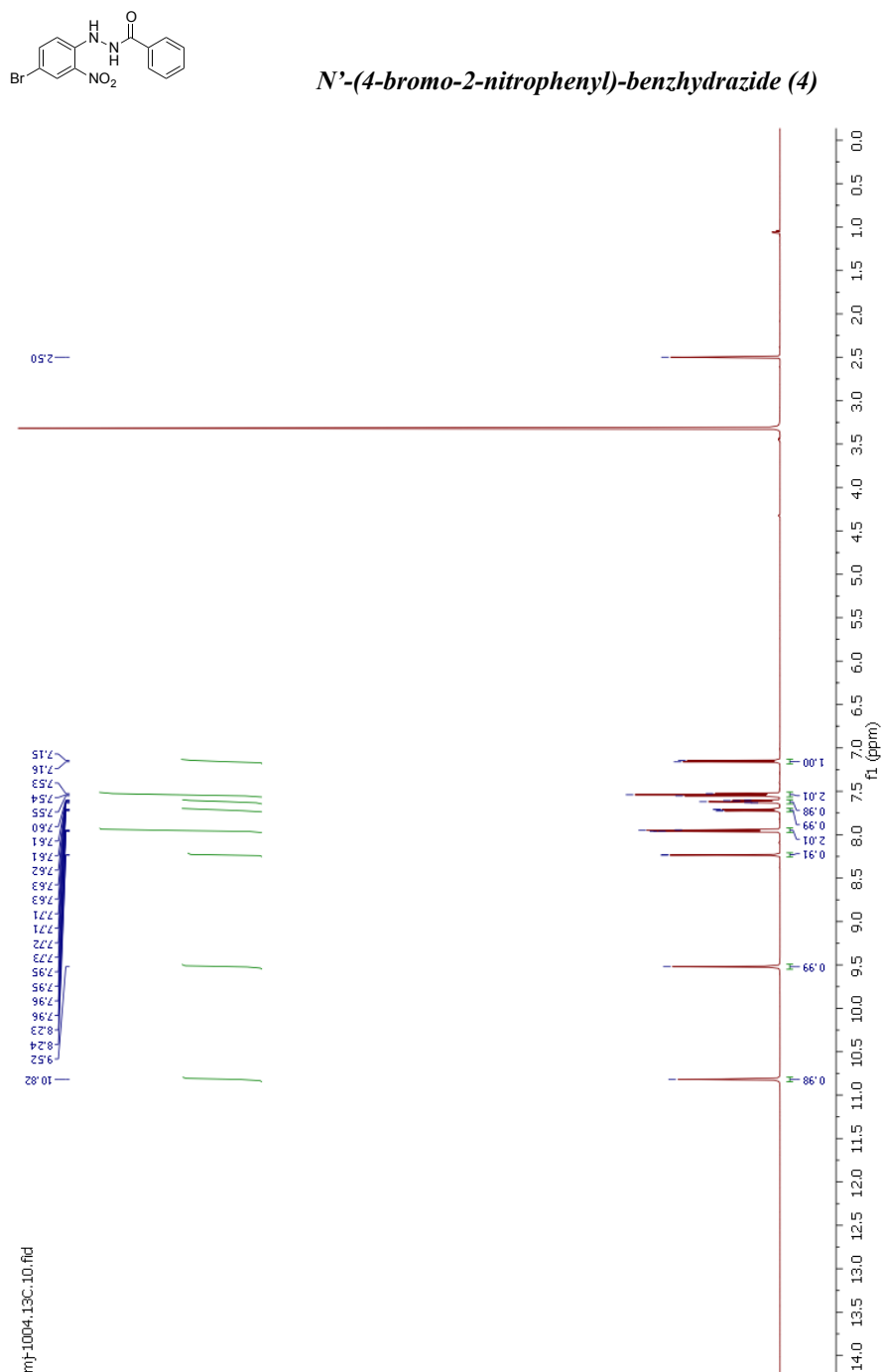


Figure S6. ^{13}C NMR of **5** (CDCl_3 , 151 MHz).



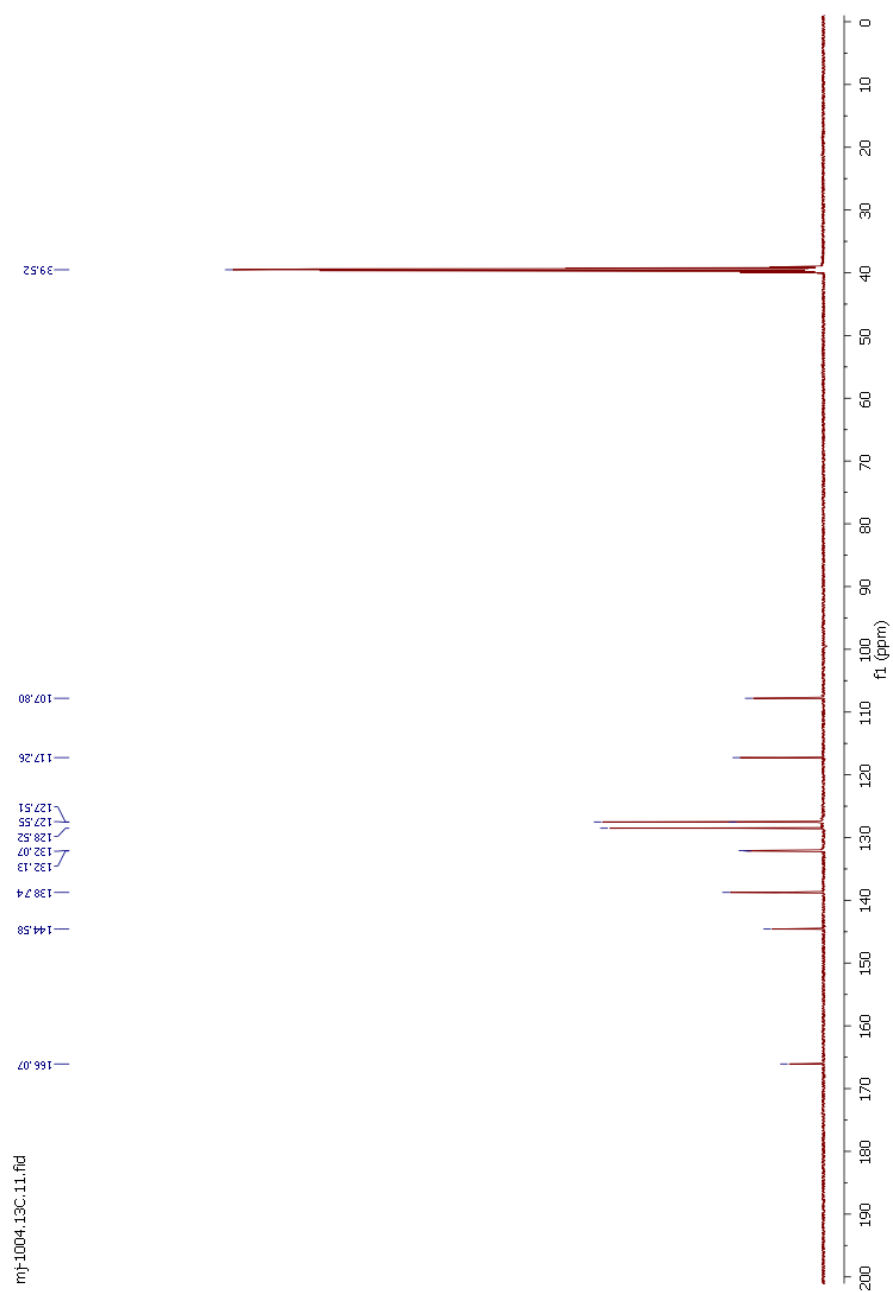


Figure S8. ^{13}C NMR of 4 ($\text{DMSO-}d_6$, 151 MHz).

2. Thermal analysis

Optical microscopy and phase identification in **1a-1c** were performed using a polarized microscope (Opta-Tech) equipped with a hot stage. Thermal analysis was performed with a Mettler DSC-1 instrument using small samples of about 0.5-1.5 mg and a typical heating/cooling rate of 5 K min⁻¹. Results are shown in Tables S1-S4 and Figures S9-S13.

Table S1. Thermal properties of radicals **1a-1c** in the first heating cycle.^a

compound	phase behavior
1a	Cr 48 (55.6) Col _h 73 (8.4) I ^b
1b	Cr 73 (116.3) I
1c	Cr 69 (93.8) [Col _h 38 (4.5)] [41] ^c I

^a Cr = crystal, Col_h = columnar hexagonal, I = isotropic; enthalpy of transition in parentheses (kJ mol⁻¹). Peak transition temperatures recorded for fresh samples on heating in a rate of 5 K min⁻¹. ^b Literature data (see, ref.[1]). ^c Monotropic transition on cooling.

Table S2. Thermal properties of radicals **1a-1c** in the second heating cycle.^a

compound	phase behavior
1a	Cr 47 (47.4) Col _h 73 (7.9) I ^b
1b	Cr 73 (104.8) I
1c	Cr 61 (95.4) [Col _h 38 (4.5)] ^c I

^a Cr = crystal, Col_h = columnar hexagonal, I = isotropic; enthalpy of transition in parentheses (kJ mol⁻¹). Peak transition temperatures recorded for previously melted samples on heating. Heating/cooling rate 5 K min⁻¹. ^b Literature data (see, ref.[1]). ^c Monotropic transition on cooling.

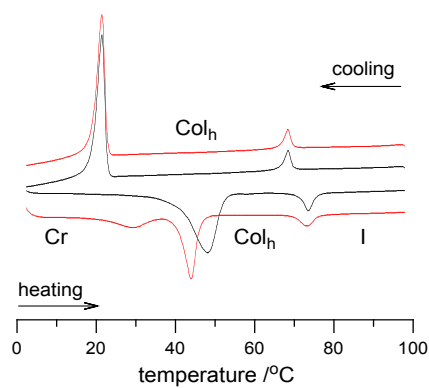


Figure S9. DSC traces for **1a**: first (black) and second (red) heating/cooling cycles at a rate of 5 K min⁻¹ (Ref.[1])

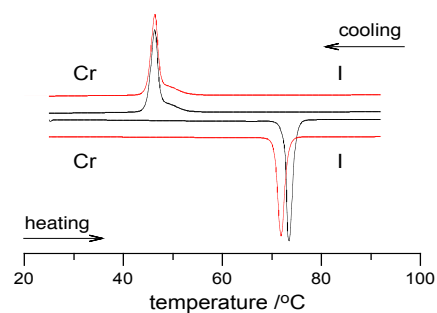


Figure S10. DSC traces for **1b**: first (black) and second (red) heating/cooling cycles at a rate of 5 K min⁻¹.

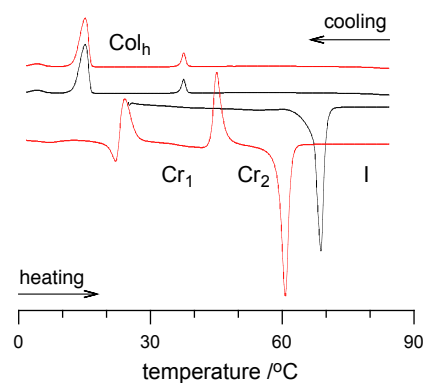


Figure S11. DSC traces for **1c**: first (black) and second (red) heating/cooling cycles at a rate of 5 K min⁻¹.

Table S3. Thermal properties of pure compounds and binary mixtures in matrix **1a**.^a

Pure compounds / °C		Binary mixtures		Virtual transition temperatures [T_{ColhI}] / °C
		mol % of 1	Transition temperatures Col_h -I for binary mixtures / °C	
1b	Cr 73 I	5.1	68.1	-13 ± 3.3
		10.3	64.3	
		14.8	- ^b	
1c	Cr 69 (Col_h 38) ^c I	6.3	68.4	8.6 ± 1.8
		9.9	66.7	
		14.6	63.8	

^a Cr = crystal, Col_h = columnar hexagonal, I = isotropic; peak transition temperatures of freshly prepared samples recorded on heating. Heating/cooling rate 5 K min⁻¹. ^b Non-homogeneous mixture. ^c monotropic transition.

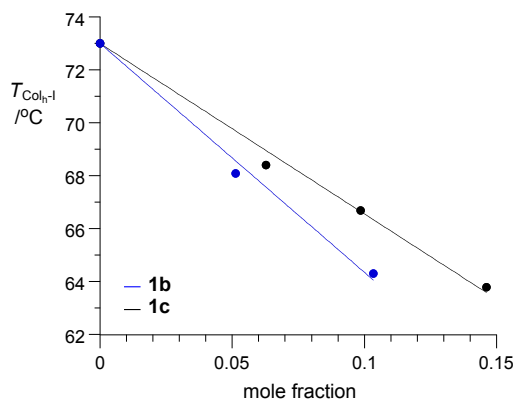
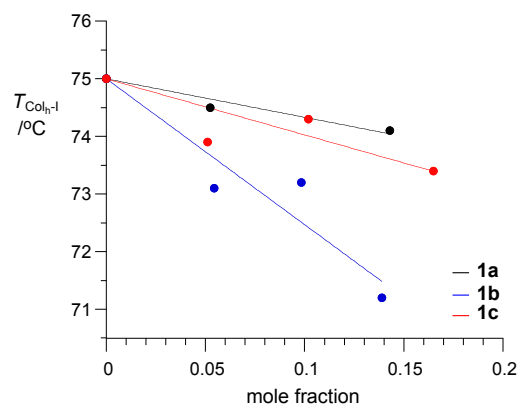
**Figure S12.** Peak temperatures for enantiotropic Col_h -I transitions in binary mixtures of **1b** and **1c** in discotic host **1a**.

Table S4. Thermal properties of pure compounds and binary mixtures in discotic matrix **7**.^a

Pure compounds / °C		Binary mixtures 1–7		Virtual transition temperatures [T_{ColhI}] / °C
		mol % of 1	Transition temperatures $\text{Col}_h\text{-I}$ for binary mixtures / °C	
9	Cr 67 (84.6) Col_h 75 (13.9) I ^b	-	-	
1a	Cr 47 (47.4) Col_h 73 (7.9) I ^b	5.25	74.5	68 ± 1
		14.3	74.1	
1b	Cr 73 I	5.44	73.1	50 ± 2.9
		9.84	73.2	
		13.9	71.2	
1c	Cr 69 (Col_h 41) ^c I	5.12	73.9	65 ± 1.9
		10.2	74.3	
		16.5	73.4	

^a Cr = crystal, Col_h = columnar hexagonal, I = isotropic; peak transition temperatures of freshly prepared samples recorded on heating. Heating/cooling rate 5 K min⁻¹. ^b Literature data (see, ref.[1]). ^c monotropic transition recorded on heating.

**Figure S13.** Peak temperatures for enantiotropic $\text{Col}_h \rightarrow \text{I}$ transitions in binary mixtures of **1a**, **1b** and **1c** in discotic host **7**.

3. DFT computational details and torsion angle values

Quantum-mechanical calculations were carried out using the Gaussian 09 suite of programs.[2] Geometry optimizations were undertaken at the B3LYP/6-31G(2d,p) level of theory using tight convergence limits.

The molecular models **8a–8c** were analyzed and torsion angles Ar–core are listed in Table S5.

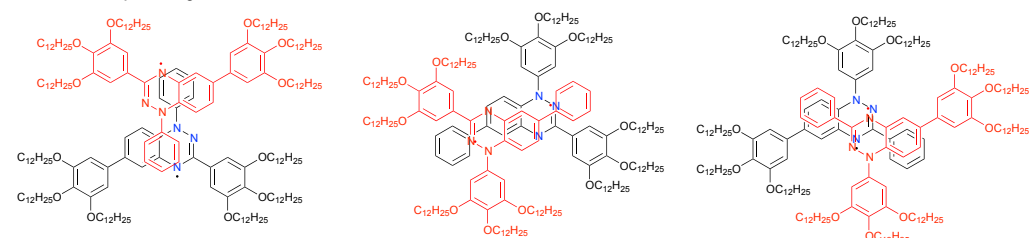
Table S5. Total values of torsion angles of two wedge-shaped substituents in each isomer.

compound	$T_{\text{iso}} / ^\circ\text{C}$	Total $\theta / ^\circ$ ^a	$\theta_{\text{Ph}} / ^\circ$ ^a
1a	68.3 ± 0.7	$\theta_{\text{C}_3} + \theta_{\text{C}_6} = 40.9$	$\theta_{\text{Ph1}} = 44.6$
1b	49.7 ± 2.9	$\theta_{\text{N1}} + \theta_{\text{C}_6} = 82.9$	$\theta_{\text{Ph3}} = 3.9$
1c	65.3 ± 1.9	$\theta_{\text{N1}} + \theta_{\text{C}_3} = 52.0$	$\theta_{\text{Ph6}} = 36.9$

^a Torsion angles for model compounds **8a–8c**.

Proposed schematic arrangements of molecules of **1a–1c** in the column of the Col_h phase shows similar distribution of the peripheral dodecyl chains in the situation when the two molecules are rotated relative to each other or reflected and then rotated (Figure S14).

Red is rotated by 180 deg relative to black



Red is reflected vertically and rotated to antiparallel orientation relative to black

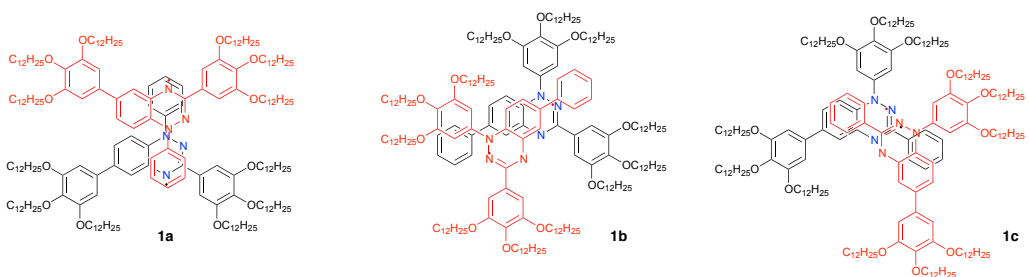


Figure S14. A proposed schematic antiparallel arrangement of molecules **1a**, **1b**, and **1c** in a column of the Col_h phase.

4. UV-vis results

UV-vis spectra were recorded in spectroscopic grade cyclohexane at concentrations of $2\text{--}20 \times 10^{-6}$ and fitted to the Beer–Lambert law. Results are shown in Figures S15–S17.

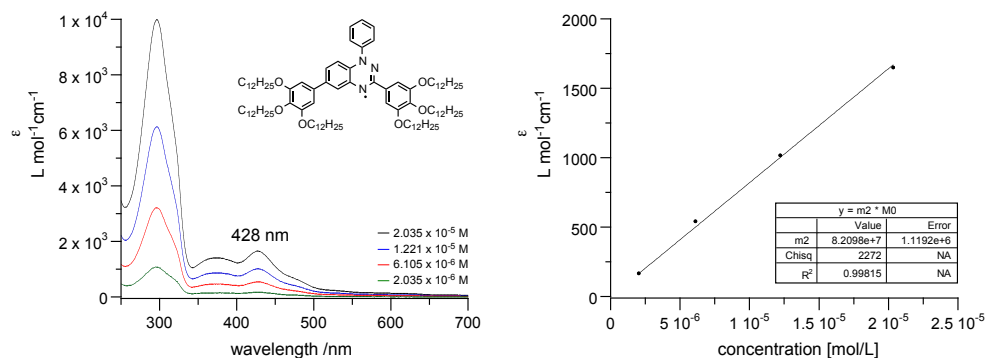


Figure S15. Electronic absorption spectra of **1a** in spectroscopic grade cyclohexane at four concentrations (left), fitted to the Beer–Lambert law (right).

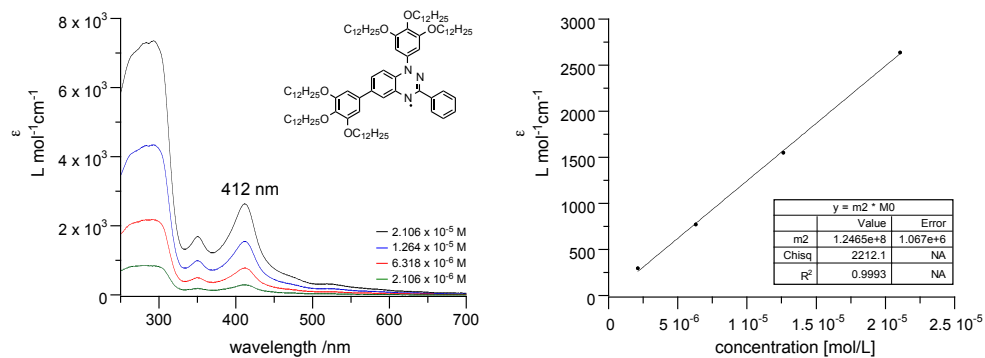


Figure S16. Electronic absorption spectra of **1b** in spectroscopic grade cyclohexane at four concentrations (left), fitted to the Beer–Lambert law (right).

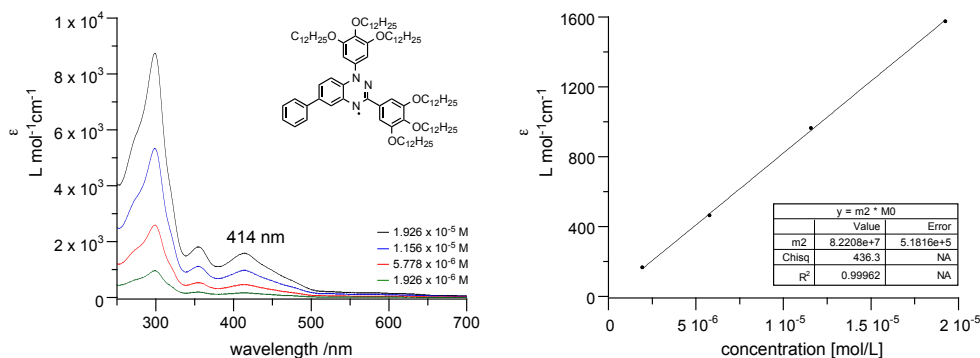


Figure S17. Electronic absorption spectra of **1c** in spectroscopic grade cyclohexane at four concentrations (left), fitted to the Beer–Lambert law (right).

5. Archives for DFT results

8a

```
1\1\GINC-LOCALHOST\FOpt\UB3LYP/6-31G(2d,p)\C31H30N3O6(2)\PIOTR\05-May-2018\0\#P UB3LYP/6-31G(2d,p) FOpt=tight Geom(NoAngle, noDistance) fcheck\3,6-Bis(C6H2(OMe3)3)-1-Ph Benzotriazinyl\0,2\N,1.2075238036,2.3688770816,-0.1449243626\N,2.3241309072,1.6021926261,-0.0218565685\C,2.1400115123,0.2799651838,0.0390127049\N,0.9747390943,-0.3702338611,-0.0096666449\C,-0.148931622,0.4087904186,-0.0300731767\C,-0.0730887655,1.8285735524,-0.062287368\C,-1.2464839432,2.5884917589,0.0256310256\C,-2.4785405308,1.954887863,0.0858455342\C,-1.4147971964,-0.1970377426,0.018288801\C,3.3788703087,-0.5302436648,0.1583505224\C,4.6369462754,0.0639239273,0.1262192108\C,5.7943481146,-0.7100184923,0.2344135034\C,5.6996367697,-2.1022275686,0.3847456964\C,4.4175729547,-2.6960426655,0.4272475872\C,3.2719214526,-1.9202191505,0.3038593075\C,1.4743796887,3.7616682143,-0.2989231951\C,2.4288580957,4.365075617,0.5234371868\C,2.7204272284,5.71529926,0.3629092822\C,2.0688133669,6.4673581329,-0.6143296371\C,1.1281322374,5.8566943344,-1.4416033438\C,0.8313959494,4.5045668723,-1.2925044834\H,-1.4387476812,-1.27976309,0.058665983\H,-3.3781503483,2.559246217,0.1199510413\H,-1.1964375956,3.6689090485,0.0453361791\H,2.2841719983,-2.3557575622,0.3322610844\H,4.7420233256,1.1335331173,0.0071299387\H,0.1225873344,4.0213951368,-1.9542476884\H,0.6309189929,6.4283339233,-2.2182415867\H,2.2987016149,7.5205290191,-0.7354508625\H,3.4589919451,6.1813019477,1.0067523402\H,2.9330531374,3.7651518665,1.2703611336\C,-3.9182106887,-0.1078069652,0.1093524308\C,-4.9524791298,0.4342628129,0.8827249111\C,-4.145822038,-1.2783573135,-0.6250268568\C,-6.2025164672,-0.1879178339,0.9239174693\H,-4.7605087156,1.3129866276,1.4828802471\C,-5.3962784967,-1.8984660379,-0.5905849781\H,-3.3540916986,-1.6741805715,-1.2459983908\C,-6.4361507229,-1.3533742813,0.1781984539\C,-2.590469111,0.5498940603,0.067549521\O,6.9684764342,-0.0130299143,0.2525849121\O,6.8337790275,-2.8426831023,0.5976913447\O,4.4060426571,-4.0468900634,0.6261869715\O,-7.2574149926,0.247692324,1.6632023698
```

```

\O,-7.6847784633,-1.9116010213,0.1627862752\O,-5.7156300913,-3.0309479
147,-1.2749366804\C,8.0997020153,-0.5167588728,-0.4490683712\H,8.61915
19738,-1.2905507053,0.1193101683\H,7.8121598999,-0.9158170421,-1.42954
12055\H,8.7621423712,0.3395022408,-0.5981800677\C,7.1466982227,-3.8362
06427,-0.3808316939\H,6.3577111326,-4.5870477046,-0.4532669172\H,7.310
4571505,-3.3772448752,-1.3642063906\H,8.0734836204,-4.3067034635,-0.04
61466273\C,3.1479862243,-4.6883765813,0.7412015974\H,2.5693524926,-4.2
875551784,1.5819183068\H,2.557650737,-4.5895979554,-0.1779700131\H,3.3
645188111,-5.7426281422,0.9206064419\C,-4.7184804662,-3.6189283031,-2.
0905515719\H,-5.1800183365,-4.4985932535,-2.5414994235\H,-4.3920129776
,-2.9357239164,-2.8842475445\H,-3.8451075622,-3.9290427058,-1.50315127
8\C,-7.8503980534,-3.0264136648,1.0363860905\H,-7.1732203458,-3.843960
5525,0.7656626296\H,-7.6807477249,-2.735863435,2.0802317536\H,-8.88402
67091,-3.3585205959,0.9187585629\C,-7.0981031349,1.437341569,2.4130400
834\H,-6.3181093865,1.3349334151,3.1783404066\H,-6.8574416554,2.292212
3156,1.7686648559\H,-8.0576113867,1.6148496774,2.9010442324\\Version=E
S64L-G09RevD.01\State=2-A\HF=-1814.9238007\S2=0.765888\S2-1=0.\S2A=0.7
50158\RMSD=1.679e-09\RMSF=5.178e-07\Dipole=-0.0998758,0.2347828,-0.323
9178\Quadrupole=-16.3380121,21.4016007,-5.0635885,-4.5621023,-13.66539
25,3.9899917\PG=C01 [X(C31H30N3O6)]

```

8b

```

1\1\GINC-LOCALHOST\FOpt\UB3LYP\6-31G(2d,p)\C31H30N3O6(2)\PIOTR\05-May-
2018\0\#p UB3LYP/6-31G(2d,p) FOpt=tight Geom(NoAngle, noDistance) fch
eck\1,6-Bis(C6H2(OMe3)3)-3-Ph Benzotriazinyl\0,2\N,1.1860643037,1.07
37674982,0.0999789231\N,2.071172742,0.0409878299,0.0795510698\C,1.5596
283488,-1.184285034,-0.0678116058\N,0.2709171803,-1.5073012794,-0.1932
597953\C,-0.6206814217,-0.4777500804,-0.0678248143\C,-0.1901682788,0.8
65588365,0.1134932379\C,-1.1381861929,1.8746759603,0.3273153668\C,-2.4
90528265,1.5692666432,0.3052165841\C,-2.9510748097,0.2564156142,0.0759
622238\C,-1.9985182066,-0.7454075157,-0.1016797022\C,2.5559514209,-2.2
875501108,-0.1075880758\C,3.9322225583,-2.0265958539,-0.0640068291\C,4
.8482826841,-3.0724583781,-0.1002209364\C,4.4052851545,-4.392462164,-0
.1810545406\C,3.037798528,-4.6591992324,-0.2265426296\C,2.1185829361,-
3.6154302937,-0.1903889458\C,1.7943231305,2.3645133224,0.1677621925\C,
2.8181496641,2.5678726307,1.0900722541\C,3.4453118127,3.8143333696,1.1
447924213\C,3.040340298,4.8509449782,0.288106483\C,2.023146617,4.61665
33918,-0.6500684885\C,1.3938847356,3.3698532856,-0.7128814175\H,-2.292
8932369,-1.7722265726,-0.2845096101\H,-3.2090228914,2.3567328904,0.503
8179167\H,-0.8164473042,2.8877027489,0.5287552409\H,1.0535597923,-3.80
76708583,-0.2262923524\H,4.2702938906,-0.9993633627,-0.0069895602\H,0.
6301393047,3.1633985108,-1.4484460673\H,3.1115307423,1.750873246,1.731
8763034\C,-4.4018917314,-0.046216019,0.0463026295\C,-4.8810137747,-1.2
549481573,0.5670145064\C,-5.3037327789,0.8751193512,-0.5013033263\C,-6
.2469257842,-1.5430245354,0.5348288804\H,-4.1862780301,-1.9451861057,1
.0252497528\C,-6.6708504909,0.5901681193,-0.5324356534\H,-4.9275070218
,1.7926127657,-0.9322541174\C,-7.1502738695,-0.6265386673,-0.024736100
9\O,3.5972990364,6.0941069011,0.3950431294\O,1.7326017205,5.6632135007
,-1.4653537864\O,4.4545930598,4.127343676,1.9968314026\O,-6.8086270635

```

```
, -2.6786389615, 1.0301535849\O, -8.4790049044, -0.9356070287, -0.126845032
8\O, -7.6214383441, 1.4193716805, -1.041684315\C, -7.201385703, 2.651285611
, -1.5967908532\H, -6.5268796851, 2.5021160693, -2.4492733549\H, -8.1085937
18, 3.1501553399, -1.9409319811\H, -6.7021354983, 3.2837507881, -0.85146246
49\C, -9.2544851433, -0.6101162541, 1.0243392523\H, -8.904694754, -1.162222
1511, 1.9041418065\H, -9.2240148741, 0.4670901719, 1.2275271216\H, -10.2813
243333, -0.9047561362, 0.7976980093\C, -5.9481465557, -3.6648465013, 1.5712
249867\H, -5.2280937268, -4.0239038569, 0.8257553461\H, -5.4019327244, -3.2
910886888, 2.4464202057\H, -6.5927156744, -4.4905774591, 1.8758900264\C, 4.
8960929952, 3.1279393257, 2.9009363074\H, 5.6952026863, 3.5858619641, 3.485
1298472\H, 4.0906246364, 2.8118703755, 3.5747712593\H, 5.2888231311, 2.2505
190339, 2.3729078573\C, 4.7893746006, 6.2807756934, -0.3671318635\H, 5.1134
979571, 7.3071097557, -0.1837648228\H, 5.5751057013, 5.5886817981, -0.04410
96543\H, 4.5951163678, 6.1476595314, -1.4377874487\C, 0.7060589295, 5.49433
50245, -2.4267452693\H, 0.6268660823, 6.4477290248, -2.9506263611\H, 0.9522
057262, 4.7051001867, -3.1480722304\H, -0.255800031, 5.2615685967, -1.95323
54688\H, 5.9116778867, -2.8568377838, -0.0679205139\H, 5.1217850064, -5.207
3614389, -0.2098693711\H, 2.6852120136, -5.6838274094, -0.290196158\Version=
ES64L-G09RevD.01\State=2-A\HF=-1814.9264394\S2=0.765721\S2-1=0.\S2A
=0.750154\RMSD=2.011e-09\RMSF=9.316e-07\Dipole=0.4135448, 0.8176767, 0.2
662595\Quadrupole=0.372649, -0.0218474, -0.3508015, -6.094627, -2.222331, -
13.0279777\PG=C01 [X(C31H30N3O6)]
```

8c

```
1\1\GINC-LOCALHOST\FOpt\UB3LYP\6-31G(2d,p)\C31H30N3O6(2)\PIOTR\05-May-
2018\0\#p UB3LYP/6-31G(2d,p) FOpt=tight Geom(NoAngle, noDistance) fch
eck\1,3-Bis(C6H2(OMe3)3)-6-Ph Benzotriazinyl\0,2\N,1.1634436835,1.07
04231439,0.0867638261\N,2.0561869287,0.0445263736,0.0588856024\C,1.554
250266,-1.1850854688,-0.0962614438\N,0.2663379719,-1.5146457136,-0.219
3887\C,-0.6317766757,-0.4920611378,-0.0891158057\C,-0.2109270795,0.853
9318948,0.0957771941\C,-1.1654495101,1.8572591307,0.3086230296\C,-2.51
59915876,1.5443549721,0.2827027742\C,-2.9662592794,0.2283132033,0.0544
02326\C,-2.0082656661,-0.7683442415,-0.1218878694\C,2.5574802827,-2.27
94984683,-0.1458838778\C,3.9266627507,-1.9924392749,-0.121849894\C,4.8
538863333,-3.0329942488,-0.1692228189\C,4.4179900405,-4.3670403045,-0.
2252348029\C,3.0416789821,-4.6432421307,-0.2563356927\C,2.1138745055,-
3.6032762988,-0.21721008\C,1.7633278075,2.3639961626,0.1781025728\C,2.
7657440818,2.5647334898,1.1243916808\C,3.3871872141,3.812405206,1.2010
570078\C,3.0045968022,4.8517670891,0.3370711402\C,1.9901404227,4.62843
68999,-0.6073921464\C,1.3733978268,3.3766050439,-0.6981236223\H,-2.296
3176851,-1.7973167027,-0.3033918263\H,-3.2395537785,2.3282175843,0.477
5130439\H,-0.8496887305,2.8719062134,0.5108181883\H,1.0497082568,-3.78
62760912,-0.2386022848\H,4.240591141,-0.96023802,-0.0794313251\H,0.620
752518,3.176286114,-1.4465309118\H,3.0475910635,1.7450185708,1.7680507
473\C,-4.4146673131,-0.0830404369,0.0231757385\C,-4.9058849437,-1.2874
279916,0.5495448189\C,-5.3342962077,0.8185445911,-0.5337776141\C,-6.26
59853583,-1.5794564064,0.5191075709\H,-4.21604145,-1.9872488128,1.0091
709495\C,-6.6947726874,0.5270941526,-0.5644399041\H,-4.9742773218,1.74
38871138,-0.971436567\C,-7.1672639022,-0.6736713441,-0.0379066509\O,3.
```

```

6535594019,6.053742436,0.3588307449\O,1.6887553813,5.6890302684,-1.398
8665316\O,4.3712439064,4.1243001665,2.0840786893\O,6.2046644382,-2.864
529022,-0.168354811\O,5.3367097128,-5.3791073525,-0.1925462183\O,2.717
266779,-5.9649555258,-0.3232928021\C,1.3428592468,-6.3070098552,-0.330
8529248\H,0.8263153022,-5.8909117097,-1.2046492145\H,1.3052387574,-7.3
966213891,-0.3738561348\H,0.8374254149,-5.9623145441,0.5794581485\C,5.
6154810646,-5.9771341934,-1.4568377522\H,4.7143831356,-6.424820283,-1.
8892604567\H,6.0351338089,-5.2418189227,-2.1541327627\H,6.3551108508,-
6.7586584255,-1.2704115855\C,6.7040503874,-1.5425932365,-0.1003542702\
H,6.3858375161,-0.9421566741,-0.9619704423\H,6.3875510392,-1.037400686
2,0.8210900871\H,7.7915617093,-1.6319200625,-0.1055264495\C,4.82570405
55,3.1069176798,2.961310123\H,5.6201239915,3.5585382564,3.5566567791\H
,4.0257092036,2.7603938623,3.6269721546\H,5.2289813879,2.2507268868,2.
4075616924\C,3.222887205,6.9507406228,1.3817687944\H,3.8237048351,7.85
52816455,1.2687716775\H,2.1626140853,7.203510524,1.2607894561\H,3.3906
497995,6.5243837626,2.3765468575\C,0.7062608931,5.5134688029,-2.404258
5358\H,0.6266577286,6.4738226608,-2.9151719111\H,1.0017931647,4.743399
1104,-3.1274369741\H,-0.2695724398,5.2499301308,-1.9768976048\H,-6.623
3758871,-2.514137018,0.9395661512\H,-8.2278720215,-0.9015705686,-0.061
2138817\H,-7.3859070472,1.2366020664,-1.0083995353\\Version=ES64L-G09R
evD.01\State=2-A\HF=-1814.9270441\S2=0.765795\S2-1=0.\S2A=0.750153\RMS
D=6.129e-09\RMSF=3.440e-07\Dipole=-0.9383301,1.1403866,0.0482294\Quadr
upole=2.3158034,-1.1226281,-1.1931754,2.8138118,4.0950001,4.6867385\PG
=C01 [X(C31H30N3O6)]

```

1,4-Dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yl

```

1\1\GINC-LOCALHOST\FOpt\UB3LYP\6-31G(2d,p)\C7H6N3(2)\PIOTR\05-Jun-2017
\0\#P B3LYP/6-31G(2d,p) FOpt=tight fcheck Geom(nodistance, noangle) #
P freq(noraman, ReadIso)\Benzo[1,2,4]triazinyl, Cs\0,2\C,0.541373802
5,1.9321241852,0.\C,-0.6506177763,1.2202838382,0.\C,-0.6447722959,-0.1
832374508,0.\C,0.6111603383,-0.8466976676,0.\C,1.8110262003,-0.1309384
77,0.\C,1.7696222436,1.2586857874,0.\C,-1.6861476842,-2.2204855503,0.\
N,-1.8213561647,-0.8971179883,0.\N,-0.5765145291,-2.9559825949,0.\N,0.
5633012946,-2.2221190646,0.\H,0.5225021769,3.0165981157,0.\H,-1.612942
2576,1.7195097173,0.\H,2.7590157284,-0.6611634191,0.\H,2.6970963187,1.
8210677539,0.\H,-2.5990243728,-2.8103476854,0.\H,1.4119799772,-2.76772
04998,0.\Version=ES64L-G09RevD.01\State=2-A\HF=-434.5819489\S2=0.764
893\S2-1=0.\S2A=0.750124\RMSD=9.608e-09\RMSF=6.090e-06\Dipole=1.169320
9,0.1865013,0.\Quadrupole=1.7246512,1.109551,-2.8342022,-1.4524135,0.,
0.\PG=CS [SG(C7H6N3)]

```

6. References

- [1] M. Jasiński, J. Szczytko, D. Pocięcha, H. Monobe, P. Kaszyński J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 9421–9424.
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M.

Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

P. Kaszyński, S. Kapuściński, S. Ciastek-Iskrzycka,
"Liquid crystalline derivatives of heterocyclic radicals"
Adv. Het. Chem., **2019**, 128, 263–331.



CHAPTER FOUR

Liquid crystalline derivatives of heterocyclic radicals

Piotr Kaszyński^{a,b,c,*}, Szymon Kapuściński^a, Sylwia Ciastek-Iskrzycka^a

^aFaculty of Chemistry, University of Łódź, Łódź, Poland

^bCentre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Łódź, Poland

^cDepartment of Chemistry, Middle Tennessee State University, Murfreesboro, TN, United States

*Corresponding author: e-mail address: piotr.kaszynski@chemia.uni.lodz.pl

Contents

1. Introduction	264
2. Liquid crystalline derivatives of cyclic aminoxyl radicals	270
2.1 Derivatives of the 4,4-dimethyl-3-oxazolidinyloxy (DOXYL) radical (A)	270
2.2 Derivatives of the 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) radical (B)	271
2.3 Derivatives of the 4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide (NIT) radical (C)	280
2.4 Derivatives of the 1-pyrrolidinyloxy (PROXYL) radical (D)	282
3. Liquid crystalline derivatives of the 6-oxoverdazyl (E) and 6-thioxoverdazyl radicals	297
3.1 6-Oxoverdazyl and 6-thioxoverdazyl: Chemistry and properties	297
3.2 Liquid crystalline derivatives	300
3.3 Other properties of liquid crystalline derivatives of 6-oxoverdazyl	310
4. Liquid crystalline derivatives of the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radical (F and G)	312
4.1 Fundamental properties of the benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl	312
4.2 Synthesis of benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl derivatives	313
4.3 Liquid crystalline derivatives	315
4.4 Other properties of liquid crystalline derivatives of benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl	321
5. Summary and outlook	324
References	325

Abstract

Rapid progress in liquid crystalline radicals witnessed during the past 15 years has been driven largely by fundamental studies and investigation of structure–property relationships in new multifunctional materials containing an organic paramagnetic center. This chapter attempts to provide an overview of synthetic methods and strategies used in this context, demonstrate directions of the evolving structural variety and complexity at the molecular and supramolecular levels, and to give a glimpse into

molecular structure–bulk properties relationships in these materials. The subject of this review is liquid crystalline derivatives of four cyclic aminoxyl radicals (DOXYL, TEMPO, NIT, and PROXYL) and three cyclic hydrazyl radicals (verdazyl and two benzo[e][1,2,4]triazin-4-yls).

Keywords: Heterocyclic radicals, Aminoxyls, Verdazyls, Benzo[e][1,2,4]triazin-4-yls, Liquid crystals, Synthesis, Magnetic properties

1. Introduction

Liquid crystals (2014MI9) are partially ordered anisotropic fluids that exhibit over two dozen distinct calamitic (e.g., Fig. 1a–c), discotic (e.g., Fig. 1d and e), and banana phases (e.g., Fig. 1f), whose structure and properties are affected by external stimuli, such as temperature change, incident light, and electric and magnetic fields. Together with a dozen soft crystalline phases, they provide almost a continuum of molecular organization and order between an ordinary isotropic liquid and a solid crystal.

From chemical point of view, liquid crystals are organic or organometallic, low molecular weight or polymeric compounds with highly anisometric

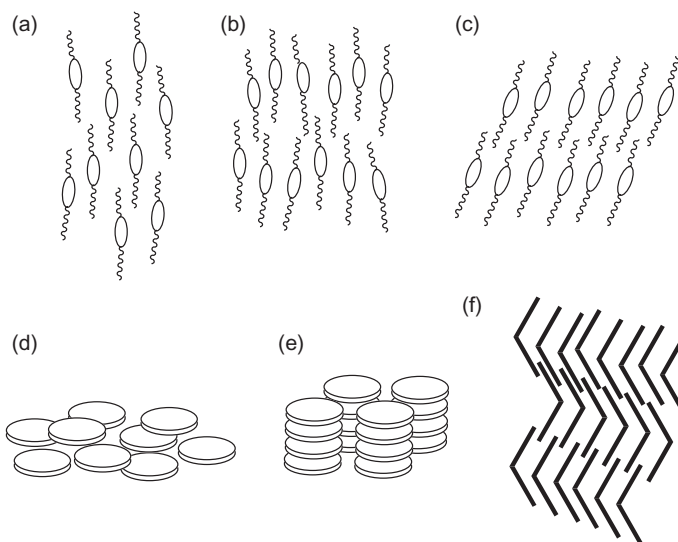


Fig. 1 Molecular arrangements in selected liquid crystalline phases: (a) nematic, (b) smectic A, (c) smectic C, (d) nematic discotic, (e) columnar discotic, and (f) banana phase. The ovals represent rigid cores and the wiggly lines are flexible tails. Discs comprise of a rigid core with radially distributed flexible tails.

molecules typically consisting of a rigid core and flexible substituents (aliphatic chains). They can be divided into three general groups with respect to their shapes: rod-like, disc-like, and bent-core (Fig. 2). Consequently, a heterocyclic radical can be a part either of the flexible substituent or of the rigid core. The closer to the rigid core, the greater are the requirements of shape anisotropy for maintaining phase stability.

The first all-organic paramagnetic liquid crystals were reported over 40 years ago as derivatives of DOXYL and TEMPO (**A** and **B**, Fig. 3) (1975TL1469, 1976T1835). Over the next 20 years, there was little interest in such derivatives, although several unsuccessful attempts at obtaining other liquid crystalline derivatives of TEMPO were reported (1993EPJ1525, 1996MI1). At the beginning of 2000, four reports on liquid crystalline derivatives of 4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide (**C**) appeared

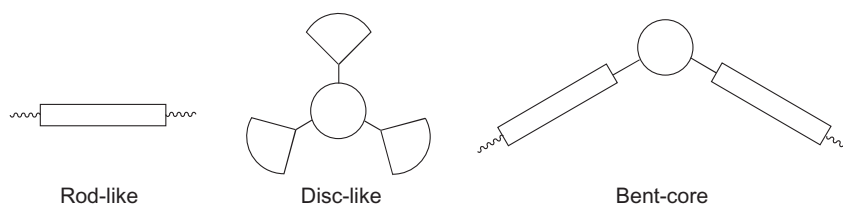


Fig. 2 Three fundamental molecular architectures of liquid crystalline compounds. The wiggly line represents a flexible substituent, the rectangle and circles are rigid cores, and the fan is a wedge-shaped substituent.

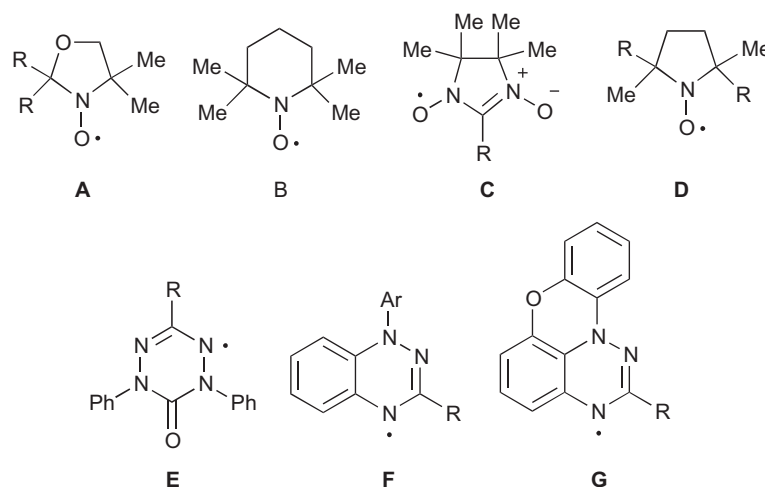


Fig. 3 Structures of heterocyclic radicals used as structural elements of liquid crystals.

in the literature, but this work was not continued. In 2004, Tamura began systematic development and characterization of rod-like liquid crystalline derivatives of the 1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL) radical (**D**). About a decade later, Kaszyński demonstrated the first liquid crystalline derivatives of the 6-oxoverdazyl radical (**E**) and recently derivatives of the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl (**F**) and its planarized derivative **G** (Fig. 3).

While many aminoxyl (2018CSR668) and hydrazyl-type radicals, such as **A–G**, are exceptionally stable under ambient conditions and at moderately elevated temperatures (2010MI4, 2016AHC173), other heterocyclic radicals, especially those containing a sulfur atom, exhibit some sensitivity to atmospheric oxygen. Thus, efforts to generate liquid crystalline derivatives of benzo[*e*][1,2,4]thiadiazin-4-yl (**H**, Fig. 4) (2007JOC3510) and dibenzo[*c,e*][1,2]thiazin-6-yl (**I**) (2007LC19) radicals from their appropriate liquid crystalline N—H precursors gave only crude products that could not be sufficiently purified for detailed investigation. Also, liquid crystalline behavior of derivatives of the dithiadiazolyl radical **J** could not be confirmed (2009MRC3).

Heterocycles in Fig. 3 are π^* radicals, which is among the main reasons of their exceptional stability. They can be divided into π -localized (**A**, **B**, **D**) and π -delocalized (**C**, **E–G**). The key structural element in the former group is the $\text{NO}^\bullet$ fragment formally derived from the $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$ radical, which is isoelectronic with the ethylene radical anion $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]^{*\bullet-}$. Among the π -delocalized radicals are pentadienyl-types (**C** and **E**), with a linear topology of the π system, and aromatic types (**F** and **G**). For instance, the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl (**F**) is isoelectronic with naphthalene radical anion (an 11- π electron system) with extensive delocalization over the entire π system. The degree of spin delocalization has important consequences on stability of the radicals. Thus, for chemical stability the aminoxyl is substituted with two tertiary alkyl groups, while for π -delocalized radicals much less protection is required. This, in turn, impacts the stability of liquid crystalline phases, which critically depend on the molecular aspect ratio.

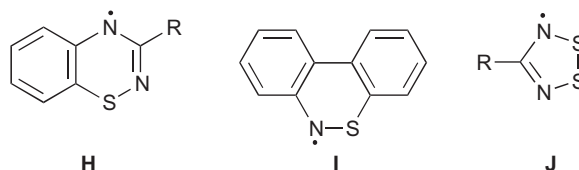


Fig. 4 Structures of sulfur-containing radicals used in attempted syntheses of liquid crystals.

Considering the molecular structures of the heterocyclic ring (conformations and substitution sites), radicals **B** and **C** are monosubstituted (at the C(4) and C(2) positions, respectively) and typically substituted at the terminal position of the rigid core in rod-like systems or the flexible section. Radical **A** was incorporated into a midsection of an aliphatic substituent using geminal substituents at the C(2) position, while radical **D** has been incorporated into the rigid core of rod-like molecules through substituents at the C(2) and C(5) positions. Geometry, low steric protection requirements and available substitution sites of the 6-oxoverdazyl **E** and benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl **F** suite them well as central and angular elements in disc-like and bent-core architectures, respectively.

The initial interest in liquid crystalline radicals stemmed from investigation of phase structure and molecular dynamics with electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy using aminoxyl radicals as covalently bonded spin probes. The advent of interest in organic and molecular magnetism in the late 1980s suggested the use of liquid crystals to control intermolecular spin–spin interactions and hence bulk magnetic behavior of the material. This was demonstrated first by Tamura in the mid-2000s with PROXYL derivatives (**D**), in which the paramagnetism was an additional functionality to typical anisotropic properties (such as optical, dielectric, and ferroelectric) of liquid crystalline materials. Incorporation of highly delocalized radicals, 6-oxoverdazyl (**E**) and benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl (**F**), further expanded functionality of liquid crystals. Thus, the high lying singularly occupied molecular orbital (SOMO) in **E** and **F** results in low excitation energies with broad absorptions in the visible range and narrow electrochemical windows, which can be tuned with substituents. Consequently, their liquid crystalline derivatives exhibit a combination of photophysical, electrochemical, magnetic, and semiconductive properties, which are of interest for fundamental studies and also for photovoltaic and spintronic applications.

Magnetic properties of liquid crystalline radicals result from diamagnetic contribution of all atoms and electrons, the presence of the unpaired electron, and the anisotropic nature of the liquid crystalline phases. The latter gives rise to magnetic anisotropy, which can be expressed as a difference in magnetic susceptibility (χ) measured for two orientations of the oriented material, parallel, and perpendicular to the main molecular axis (Eq. 1). The total magnetic susceptibility (χ_{tot}) is a sum of temperature-dependent paramagnetic susceptibility (χ_{para}) originating from the presence of the unpaired electron and temperature-independent diamagnetic susceptibility (χ_{dia}). Consequently, magnetic anisotropy ($\Delta\chi_{tot}$) of a paramagnetic liquid crystal can be expressed as Eq. (2)

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (1)$$

$$\Delta\chi_{tot} = \Delta\chi_{para} + \Delta\chi_{dia} \quad (2)$$

$$H_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\Delta\chi_{tot}}} \quad (3)$$

where d is the cell thickness and K is the elastic constant.

Depending on the sign of magnetic anisotropy ($\Delta\chi_{tot}$) molecules in the liquid crystalline phase will orient either parallel ($\Delta\chi_{tot} > 0$) or perpendicular ($\Delta\chi_{tot} < 0$) to the external field H_0 greater than the critical magnetic field, H_c (Eq. 3), causing reorganization of the liquid crystalline material, as shown in Fig. 5. This phenomenon, known as the Fréedericksz transition, is at the heart of magneto-optics of liquid crystals.

The paramagnetic component in Eq. (2), $\Delta\chi_{para}$, is related to the anisotropy of the g -factor, which, in turn, is related to the spin-orbit coupling. For light elements, such as C, N, and O, the spin-orbit coupling is very small despite large isotropic paramagnetic susceptibility. For instance, principal g -values for TEMPO (**B**) are $g_x = 2.0098$, $g_y = 2.0062$, and $g_z = 2.0022$ (1974JCP2530, 2008PCCP1263) (or $g_{\parallel} = 2.0098$ and $g_{\perp} = 2.0042$), while $\Delta\chi_{para} \sim (g_{\parallel})^2 - (g_{\perp})^2$. Much larger is the diamagnetic anisotropy of organic compounds and consequently liquid crystals (2014MI7) originating mainly from the ring current in aromatic rings ($\Delta\chi_{dia} = +6.38 \times 10^{-5} \text{ emu mol}^{-1}$ for benzene) (1984MR456). For example, in one liquid crystalline radical the $\Delta\chi_{para}$ was established as $-1.7 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$, while the $\Delta\chi_{dia}$ value was 30 times larger, $+6.5 \times 10^{-5} \text{ emu mol}^{-1}$ (2009JMC415). Thus, magnetic anisotropy of all-organic liquid crystalline radicals is dominated by the diamagnetic properties and molecular alignment by magnetic field is dictated by the diamagnetic anisotropy $\Delta\chi_{dia}$.

The total magnetic susceptibility (χ_{tot}) of radicals, including liquid crystalline radicals, can be measured with a SQUID magnetometer

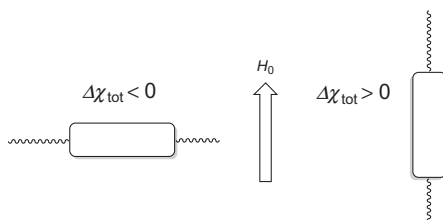


Fig. 5 Preferential orientation of a liquid crystalline molecule in external magnetic field H_0 .

(SQUID—superconducting quantum interference device). EPR spectroscopy is a particularly convenient method for investigation of magnetic properties of neat liquid crystalline radicals, since it treats only the paramagnetic component of magnetization. Thus, the EPR data permit calculation of the temperature-dependent paramagnetic susceptibility (χ_{para}) using the Bloch equation (Eq. 4). In this method, the experimental error is small even at high temperatures and spin–spin dipole and exchange interactions in the solid and fluid phases can be evaluated. Analysis of EPR data often use relative paramagnetic susceptibility, χ_{rel} (Eq. 5).

$$\chi_{para} = \frac{2\mu_B g I'_m \Delta H_{pp}^2}{\sqrt{3} h \nu H_1} \quad (4)$$

where g -value, maximum peak height (I'_m and $-I'_m$), and peak-to-peak line width (ΔH_{pp}) are parameters obtained from the EPR curves, μ_B is the Bohr magneton, h is the Planck's constant, ν is the frequency of absorbed electromagnetic wave, and H_1 is the amplitude of the oscillating magnetic field.

$$\chi_{rel} = \frac{\chi_{para}}{\chi_{para(0)}} \quad (5)$$

where $\chi_{para(0)}$ is paramagnetic susceptibility, e.g., at 30°C.

Another issue related to magnetic properties of liquid crystalline radicals is the existence of cooperative spin–spin interactions in the fluid phase. Such interactions in solid organic radicals are usually weak and occasionally observed at low temperatures. Thermal energy at temperatures required for existence of liquid crystalline phases (most often >25°C) is much greater than the energy of intermolecular exchange interactions and spontaneous magnetic ordering in a fluid phase mediated by dipolar interactions typically is unattainable. Liquid crystals can be used, however, as a means to impose certain molecular order in rigid phases below the liquid crystalline phase and to induce ferromagnetic exchange interactions. Other forms of magnetism, such as spin glass and superparamagnetism, are also possible.

The chemistry and properties of liquid crystalline radicals have been a subject of several reviews during the past 2 decades (1999MI2, 2001AM1719, 2008MI3, 2012MI5, 2012MI6, 2014MI8). This review concentrates on the use of electrically neutral heterocyclic radicals **A–G** as structural elements of liquid crystals and attempts to capture the state of the art of this quickly developing field of all-organic liquid crystalline radicals with respect to not

only the structures of the paramagnetic fragments but also the supramolecular architectures and properties. It is organized according to the increasing complexity of the paramagnetic heterocycle: it starts from cyclic derivatives of the aminoxyl radicals, then describes 6-oxoverdazyl radicals and concludes with ring fused benzo[*e*][1,2,4]triazine-4-yls. This order also reflects the chronology of the development of this field. The review covers the chemistry, liquid crystalline properties, and briefly describes magnetic and photophysical behavior of heterocyclic radicals **A–G**.



2. Liquid crystalline derivatives of cyclic aminoxyl radicals

This section covers liquid crystalline derivatives of radicals **A–D**. Three of them are π -localized, while **C** is π -delocalized. All four require protection of the spin center against disproportionation in a form of quaternary carbon centers, which negatively affects the phase stability and intermolecular spin–spin exchange interaction.

2.1 Derivatives of the 4,4-dimethyl-3-oxazolidinyloxyl (DOXYL) radical (**A**)

2.1.1 Molecular design vs liquid crystalline behavior

There are only three reports on liquid crystalline derivatives of the 1,3-oxazolidine-*N*-oxyl (DOXYL) radical, mostly due to the problems with proper designing of their architectures. Those prepared are rod-like in which the DOXYL heterocycle is incorporated into the flexible alkyl chain. Derivatives **1** and **2** (Fig. 6) are the first examples of liquid crystalline radicals with **2** exhibiting smectic trimorphism below 130°C (Table 1) (1975TL1469, 1976T1835). In the early 1990s, Finkelmann et al. synthesized racemic polymer **3**, which exhibits nematic and SmA phases below 50°C (1994MCP1017). The SmA phase is retained in the supercooled glassy phase.

2.1.2 Magnetic properties

Magnetic susceptibility (χ) of liquid crystalline polymer **3** was determined in a temperature range 6–350 K using a Faraday balance. The measurements revealed a linear paramagnetic behavior well described by the Curie–Weiss law (1994MCP1017). Results showed no distinct changes in χ at the crystal-to-LC phase transition, presumably due to free rotation of the aminoxyl group and its isotropic liquid-like environment. Magnetic susceptibility of compounds **1** and **2** has not been studied.

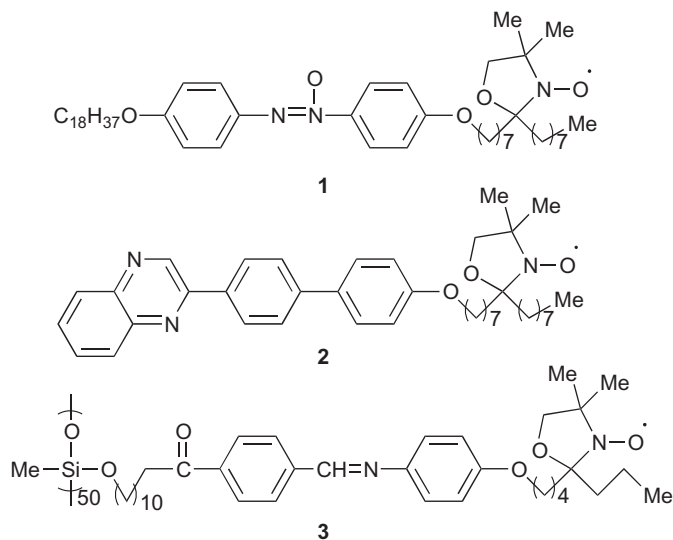


Fig. 6 Structures of liquid crystals **1–3** containing the DOXYL radical.

Table 1 Thermal behavior of liquid crystalline derivatives **1–3**^a

Compound	Transition temperatures (°C) ^b	References
1	Cr 99 SmA 115 I	(1975TL1469)
2	Cr 66 SmE 92 SmC 117 SmA 130 I	(1976T1835)
3	Cr -6 SmA 43 N 50 I	(1994MCP1017)

^aFor structures, see Fig. 6.

^bCr: crystal, Sm: smectic, N: nematic, I: isotropic.

2.2 Derivatives of the 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO) radical (B)

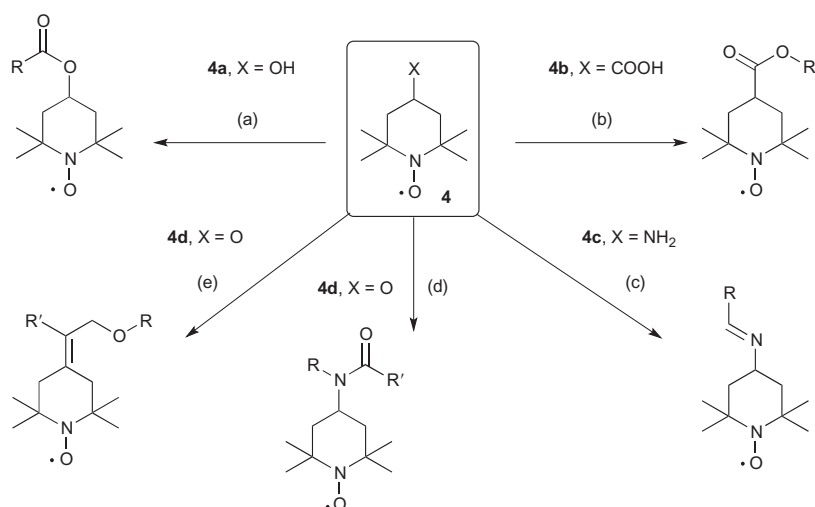
he parent radical TEMPO (**B**, Fig. 3), discovered in 1960 during the oxidation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine with hydrogen peroxide (1960ZOB1631), is stable under ambient conditions and tolerates many standard chemical transformations. Substitution of the α -positions with four methyl groups prevents its disproportionation into nitron and hydroxylamine derivatives by hydrogen transfer (1971JA6555). TEMPO is a red-orange solid at ambient temperature.

2.2.1 Molecular design and synthesis of liquid crystalline derivatives

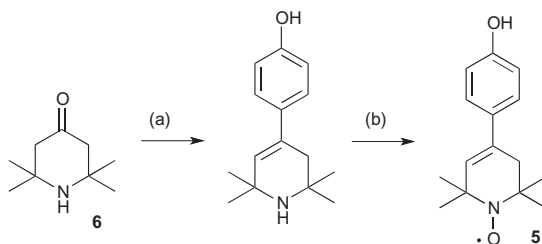
Essentially all liquid crystalline derivatives of TEMPO are prepared from four commercially available 4-functionalized derivatives **4a–4d** and 4-aryl

derivative **5** using standard chemistry and mesogenicity-promoting organic precursors as shown in Schemes 1 and 2. This choice of functional groups determines the position of the TEMPO radical in the mesogenic molecule as a terminal or lateral substituent. The former is preferred due to the bulkiness of the heterocycle. Consequently, TEMPO has been used to obtain rod-like derivatives of the general structure **I–VI**, bent-core **VII** (where $m=n$ or $m \neq n$), dimesogens **VIII** and **IX**, and disc-like derivatives **X** (Fig. 7).

Typically, 4-hydroxy-TEMPO (**4a**) is reacted either with an appropriate acid chloride RCOCl under basic conditions (2009CCL549) or with an acid



Scheme 1 Transformation of commercial TEMPO derivatives **4a–d** to liquid crystalline derivatives. *Reagents and conditions:* (a) RCOCl , Et_3N or Pyr or RCOOH , DCC/DMAP; (b) ROH , DCC/DMAP; (c) RCHO , H^+ ; (d) (1) RNH_2 , NaBH_3CN and (2) RCOOH , DCC/DMAP or RCOCl , Pyr; (e) (1) $\text{EtOCOCHR}'\text{PO}(\text{EtO})_2$, NaH , (2) LiAlH_4 , (3) MeSO_2Cl , and (4) ArOH , base.



Scheme 2 Preparation of intermediate **5** (2010MC445). *Reagents and conditions:* (a) Conc. HCl , PhOH , 70°C , 10 h, 52% yield and (b) H_2O_2 , Na_2WO_4 , $[\text{BnEt}_3\text{N}]^+\text{Cl}^-$, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, 6 d, 63% yield.

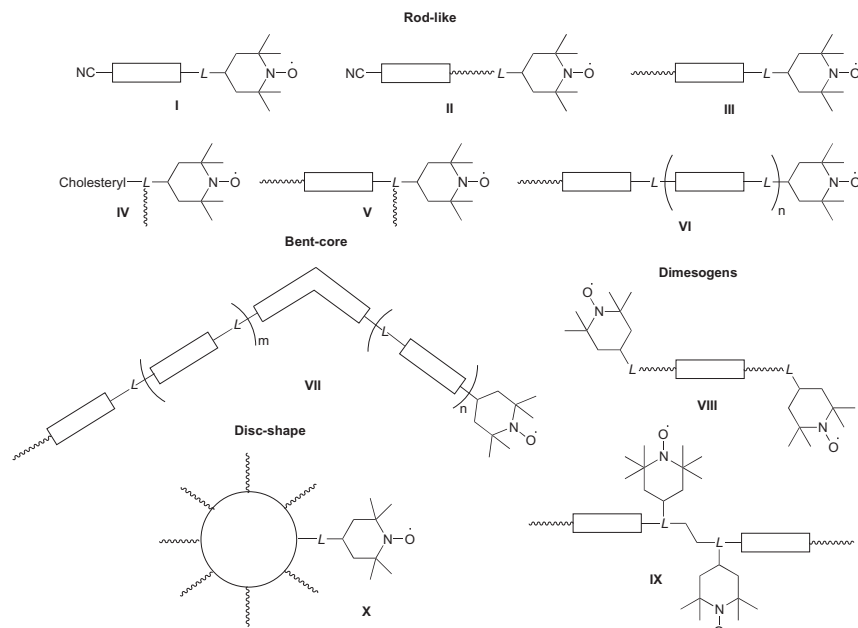


Fig. 7 Molecular architectures of liquid crystalline derivatives of TEMPO. The *rectangles* represent molecular rigid cores and the *wiggly lines* represent alkyl chains.

RCOOH in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and 4-*N,N*-dimethylaminopyridine (DMAP) (2003JOC1708). The latter conditions are used in esterification of 4-carboxy-TEMPO (**4b**) with ROH (2001TL6873, 2003JOC1708). Attachment of TEMPO through an imine is accomplished by condensation of 4-amino-TEMPO (**4c**) with an appropriate aldehyde RCHO (2003JOC1708, 2005TL6701, 2006CHJC1754). Another useful precursor is 4-oxy-TEMPO (**4d**) in which the carbonyl group is first reductively aminated and then the resulting secondary amine is acylated with an acid RCOOH in the presence of DCC/DMAP (2002EJO1912) or an acid chloride in the presence of pyridine (2001MCLC33). The carbonyl group in **4d** has also been transformed to an α,β -unsaturated carboxylic acid ester in a Horner–Wadsworth–Emmons (HWE) reaction (1975TL1469). After reduction of the carboxyl group, the resulting allyl-type alcohol was converted to a mesylate and used as an alkylating reagent to append the TEMPO fragment to a pro-liquid-crystalline molecule (1975TL1469).

Intermediate **5** was prepared in two steps from 4-ketopiperidine **6** as shown in Scheme 2 (2010MC445).

2.2.1.1 Rod-like mesogens

Rod-like mesogens **7–20** of type **I–VI** containing TEMPO are shown in Fig. 8. In most structures TEMPO is a terminal part of the rigid core. Only in **8[n]** the heterocycle is a terminal substituent of an alkyl chain. The rigid core in these structures is typical (e.g., biphenyl, phenyl benzoate, azobenzene, and cholestene) with the number of rings varying from 2 to 4.

The simplest example of a TEMPO rod-like mesogen of type **I**, where the paramagnetic unit is connected to the rigid core with an ester group ($L = \text{COO}$), is the cyano derivative **7**, which exhibits a highly organized lamellar G phase above 80°C (Table 2) (2001MCLC33). Increasing the distance between the rigid core and TEMPO in **8[n]** by incorporation of an alkyl chain (2001TL6873) or replacement of the CN group in **7** with an alkyl chain with a simultaneous change of the ester group direction in biphenyl derivative **9[n]** (2001MCLC33) eliminates the lamellar soft crystalline phase. No liquid crystalline (mesogenic) behavior has been observed in phenyl benzoate **13[n]** (2003JOC1708), biphenyl derivative **15[10]** (2002EJO1912), and tropolone derivatives **16** (2003JOC1708). Similarly, cholesteryl derivatives

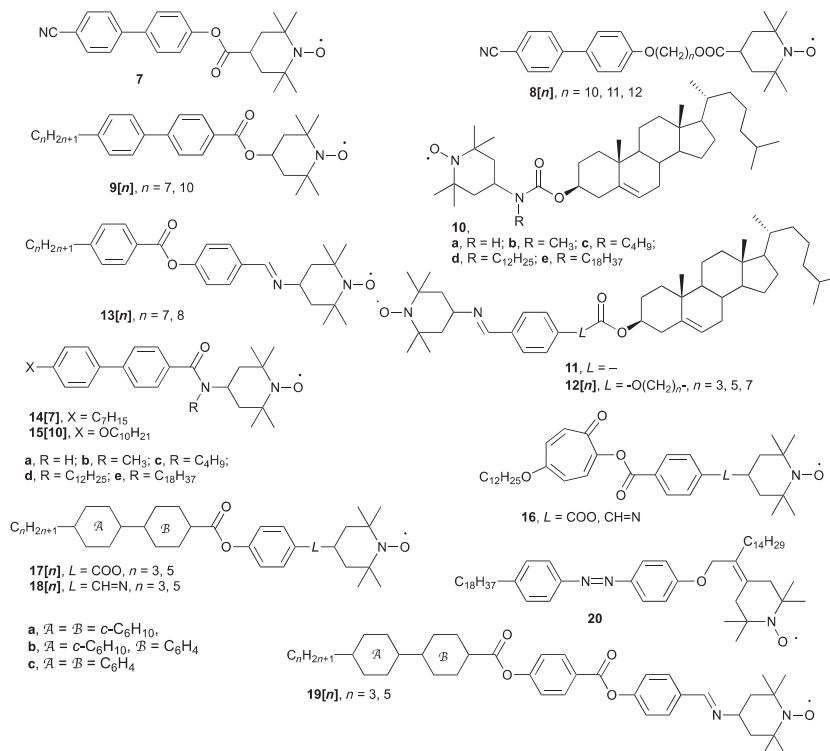


Fig. 8 Structures of rod-shaped mesogens of types **I–VI** containing TEMPO.

Table 2 Transition temperatures (°C) of liquid crystalline rod-shaped TEMPO derivatives **7–20**^a

Compound	A	B	Transition temperatures (°C) ^b	References
7			Cr 80 SmG 130 X 160 I	(2001MCLC33)
14[7]b ^c	—	—	Cr 101 X 104 I	(2001MCLC149)
17[3]a	c-C ₆ H ₁₀	c-C ₆ H ₁₀	Cr 168 N 192 dec	(2009CCL549)
17[3]b	c-C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	Cr 172 N 192 I	(2009CCL549)
17[3]c	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	Cr 157 N 173 dec	(2009CCL549)
17[5]a	c-C ₆ H ₁₀	c-C ₆ H ₁₀	Cr 151 N 175 dec	(2009CCL549)
17[5]b	c-C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	Cr 163 N 182 dec	(2009CCL549)
17[5]c	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	Cr 146 N 161 dec	(2009CCL549)
18[5]a	c-C ₆ H ₁₀	c-C ₆ H ₁₀	Cr 132 N 138 I	(2006CHJC1754)
18[5]c	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	Cr 149 N 153 I	(2006CHJC1754)
19[3]a	c-C ₆ H ₁₀	c-C ₆ H ₁₀	Cr 160 N 168 I	(2012MCLC28)
19[3]b	c-C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	Cr 171 N 188 dec	(2012MCLC28)
19[3]c	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	Cr 158 N 171 dec	(2012MCLC28)
19[5]a	c-C ₆ H ₁₀	c-C ₆ H ₁₀	Cr 178 N 180 I	(2012MCLC28)
19[5]b	c-C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	Cr 172 N 180 I	(2012MCLC28)
19[5]c	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	Cr 172 N 182 dec	(2012MCLC28)
20 ^d	—	—	Cr 86 SmB 99 SmC 115 I	(1975TL1469)

^aFor structures, see Fig. 8.^bCr: crystal, Sm: smectic, N: nematic, I: isotropic.^cR = CH₃.^dR = C₁₄H₂₉.

10 (2001MCLC33), **11** (1993EPJ1525), and **12[n]** (2005TL6701) did not show liquid crystalline properties, despite highly mesogenic character of the steroid. Only in one derivative in series **14[7]** (type **V**), compound **14[7]b**, was a liquid crystalline phase postulated in a narrow temperature range of 101–104°C, although observed only on heating (2001MCLC149, 2002EJO1912).

Elongation of the rigid core by addition of one benzene ring and a linking group (type **VI**) induces mesogenic behavior. All derivatives in series **17[n]** and **19[n]** exhibit a nematic phase (Table 2) (2009CCL549, 2012MCLC28). Unfortunately, most compounds decompose below the isotropization temperature (typically above 170°C), which makes it difficult to establish a detailed structure–phase stability relationship in these series.

Nevertheless, the data suggest that the cyclohexylphenyl derivatives **17[3]b** exhibit the highest N—I transition temperatures in these series. Replacement of the terminal ester linking group *L* in **17[n]** with an imino group in **18[n]** eliminates the nematic phase for $n=3$ and significantly reduces nematic phase stability (lower N—I transition temperatures) for $n=5$ (2006CHJC1754).

There is an interesting example of a mesogen where the TEMPO ring appears to act as a lateral substituent in **20** (1975TL1469), which exhibits lamellar phases SmB and SmC below 115°C.

2.2.1.2 Bent-core mesogens

Five series of bent-core derivatives of TEMPO, **21–26**, have been synthesized and investigated (Fig. 9) (2016JMCC11540). Derivatives **21** and **22** do not show mesogenic behavior. Extending the “arm” in **22** by an additional benzene ring induces a rich liquid crystalline polymorphism in **23** including columnar phases B_{1Rev} and B_{1Rev'} (Table 3, Fig. 10). It is interesting that

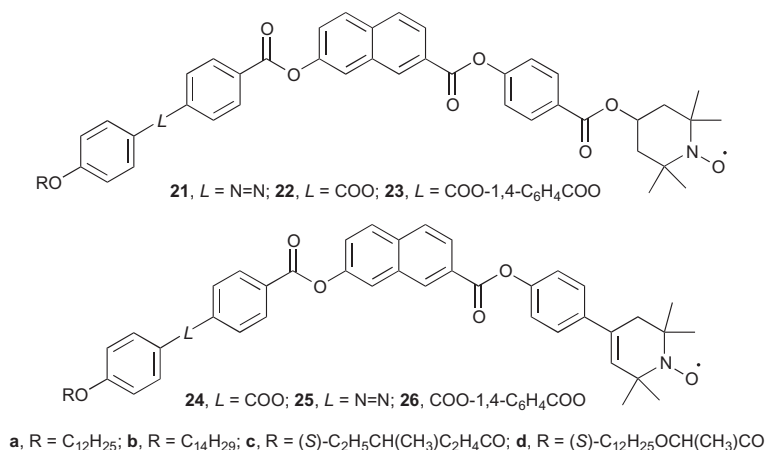


Fig. 9 Structures of bent-core derivatives **21–26** (2016JMCC11540).

Table 3 Transition temperatures (°C) of liquid crystalline derivatives **23** and **26** (2016JMCC11540)^a

Compound	R	Transition temperatures (°C) ^b
23a	C ₁₂ H ₂₅	Cr 157 B _{1Rev'} 128 B _{1Rev} 163 SmC 175 SmA 183 I
23b	C ₁₄ H ₂₉	Cr 169 B _{1Rev'} 143 B _{1Rev} 166 SmC 179 SmA 186 I
26a	C ₁₂ H ₂₅	Cr 136 SmC 175 SmA 183 I
26b	C ₁₄ H ₂₉	Cr 130 SmC 167 SmA 172 I

^aFor structures, see Fig. 9.

^bCr: crystal, Sm: smectic, B_{1Rev}: banana phase, I: isotropic.



Fig. 10 The optical textures of **23a** phases, respectively, from the left: SmC, B_{1Rev}, and B_{1Rev'} (2016JMCC11540). Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

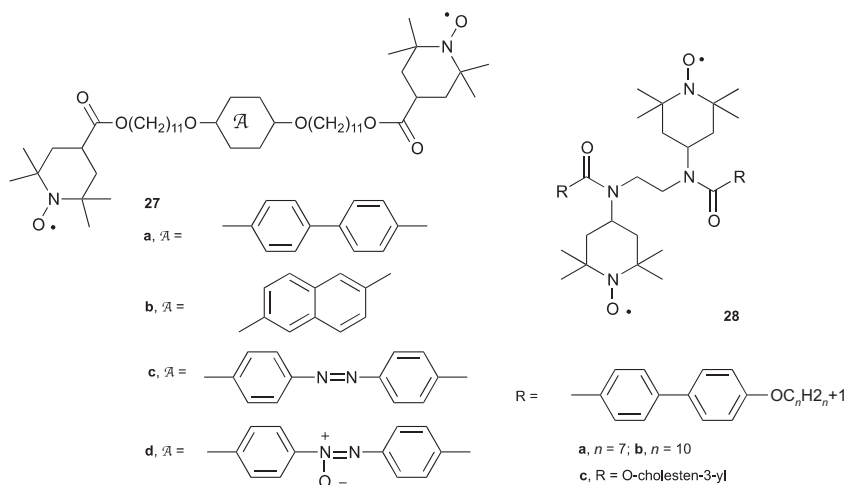
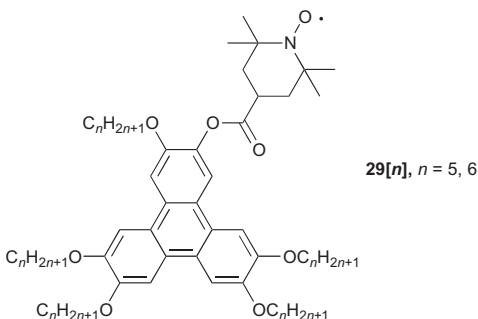
these columnar B_{1Rev} and B_{1Rev'} phases formed by bent-core molecules are polar, even in the absence of configurationally stable chiral structural element. The observed spontaneous polarization along the column presumably originates from the hindered rotation around the long molecular axis. Derivatives **26a** and **26b** exhibit lamellar SmC and SmA phases. Both, lamellar and columnar, phases observed in series **23** and **26** have 2D periodic density modulations. Positions of XRD signals in columnar phases suggest oblique primitive unit cell and there are no qualitative differences between B_{1Rev} and B_{1Rev'} phases, besides the optical textures shown in Fig. 10. Derivatives **24a–24d** and **25a–25d** melt above 90°C and do not exhibit liquid crystalline phases.

2.2.1.3 Dimesogens

Structures **27** and **28** can be considered as dimesogen (dimeric) in a sense that two potentially mesogenic fragments are connected (Fig. 11). In the former series, TEMPO units are connected to the terminal positions of the alkyl chains (type **VIII** architecture, Fig. 7), while in series **28** TEMPO is in the central part of the molecule (type **IX** architecture). Unfortunately none of them exhibits liquid crystalline behavior. Thus, neither change of the rigid core in **27** (2004CL382, 2006JPO333) nor the terminal substituents in **28** (2001MCLC149, 2002EJO1912) resulted in the formation of a liquid crystalline phase. Crystallographic investigation of **27b** (2006JPO333) suggested inefficient microsegregation of molecular components, which does not favor the mesophase formation. On the other hand, molecules of **27a** are arranged into a columnar-type structure in which the aromatic cores stack in a stepwise manner.

2.2.1.4 Disc-shaped mesogens

There are two examples of disc-shaped derivatives of TEMPO of type **X** (Fig. 7); compounds **29[n]** ($n=5,6$), in which the heterocyclic radical is connected to the triphenylene core via an ester link (Fig. 12) (2008JMC3433). Optical and diffraction analyses revealed that both derivatives form a columnar hexagonal phase in a wide temperature range, and upon cooling they freeze into a glassy state (Table 4).

Fig. 11 Structures of TEMPO dimers derivatives **27** and **28**.Fig. 12 Structures of disc-shaped TEMPO derivatives **29[n]** (2008JMC3433).**Table 4** Transition temperatures ($^{\circ}\text{C}$) of **29[n]** Discotic TEMPO Derivatives (2008JMC3433)^a

Compound	Transition temperatures ($^{\circ}\text{C}$) ^b
29[5]	Cr 101 Col _h 171 I
29[6]	Cr 82 Col _h 151 I

^aFor structures, see Fig. 14.^bCr: crystal, Col_h: columnar hexagonal, I: isotropic.

2.2.1.5 Polymers

A short, rod-like mesogen of type **I** containing a TEMPO fragment in the terminal position of the rigid core was used as a component of side-chain polymer **30** (Fig. 13) (1994MCP1017). It does not show liquid

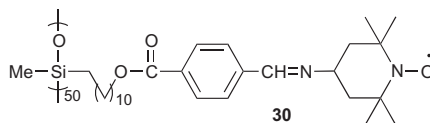


Fig. 13 Structure of polymer **30**.

crystalline properties, but it undergoes a glass to isotropic transition at 17°C. Faraday balance measurements revealed that it behaves as an ideal paramagnet.

2.2.2 Magnetic properties

Magnetic properties of liquid crystalline TEMPO derivatives were investigated by SQUID magnetometry and EPR spectroscopy. Thus, SQUID measurements of **14[7]b** (2001MCLC149) revealed paramagnetic behavior with a weak antiferromagnetic exchange interaction of $J/k_B = -14.8$ K. No change in magnetic susceptibility was obtained on cooling from the isotropic to 2 K. Derivative **7** exhibits weak ferromagnetic interactions at low temperature (2001MCLC33). SQUID measurements on **17[3]a** and **19[3]b** revealed paramagnetic behavior above 100 K and weak ferromagnetic interaction below 25 K, but no measurements were conducted in the liquid crystalline phase (2009CCL549, 2012MCLC28). Similar measurements of **29[5]** and **29[6]** in a temperature range 2–300 K revealed antiferromagnetic behavior in fluid and glassy phases (2008JMC3433).

EPR spectroscopy was used to establish the g -values for **14[7]b**, **17[n]**, **18[n]**, and **19[n]** to be in a range 2.0056–2.0086, which is typical for TEMPO (2002EJO1912, 2006CHJC1754, 2009CCL549, 2012MCLC28).

Most extensive magnetic investigations were conducted for bent-core mesogens **21–26** by means of EPR spectroscopy and SQUID magnetometry in a full temperature range (2016JMCC11540). EPR results for bent-core derivative **23b** revealed that the g -factor, signal width (ΔH_{pp}), and double integration of signal (DI_{EPR}), change with temperature and respond to phase transitions (Fig. 14). Also, a hysteresis is observed during the heating and cooling cycles. The signal width, ΔH_{pp} , decreases upon melting to the columnar phase, and further increases upon transition to a smectic phase. It indicates that the strength of spin–spin interactions between paramagnetic centers is the highest in the columnar phase. It was concluded that dipole–dipole interactions between spins are weak in solid and liquid phases, and long-range spin correlations do not exist.

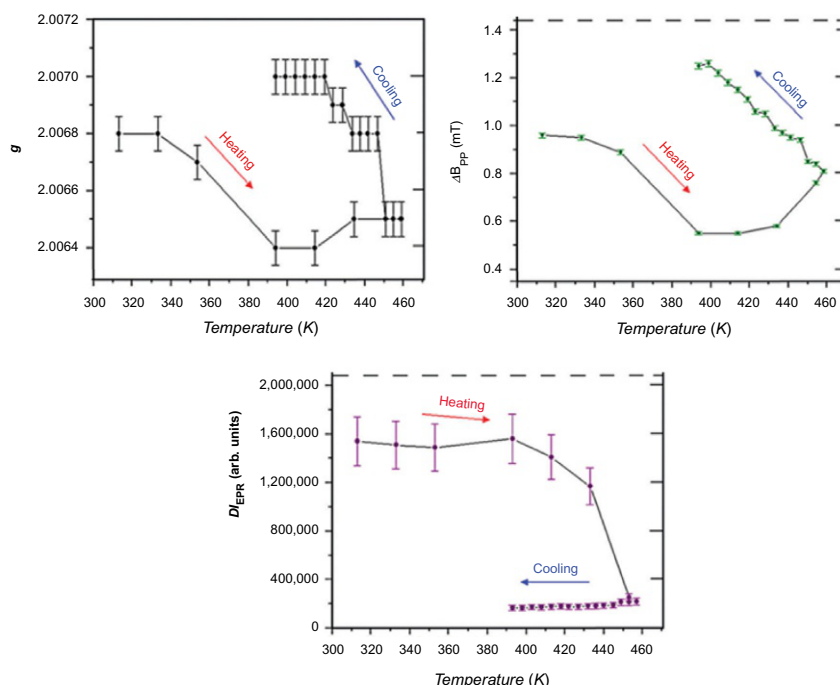


Fig. 14 g -Factor, signal width (ΔB_{pp}), and double integration of signal (D_{EPR}) vs temperature on heating and cooling of a neat sample of **23b** (2016JMCC11540). Reproduced with permission of The Royal Society of Chemistry.

It should also be mentioned that molecular structures of several derivatives in Fig. 8 were established experimentally (2001TL6873, 2002EJO1912, 2003JOC1708, 2004CL382, 2006JPO333) and magnetic properties of many nonliquid crystalline derivatives were investigated in the solid state. Although most of them exhibit weak antiferromagnetic interactions, some show paramagnetic behavior in the full temperature range (2002EJO1912) or weak ferromagnetic exchange interactions (2001MCLC33) in the solid state.

2.3 Derivatives of the 4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide (NIT) radical (C)

At the beginning of 2000, there were several attempts at incorporation of the nitronyl nitroxide radical **C** into rod-like liquid crystalline derivatives (2001MCLC33, 2001TL6873, 2002ZN677, 2003JOC1708). In this context, series **31–36[n]** (Fig. 15) was prepared using the Ullman protocol (1972JA7049) in which the mesogenicity-inducing substituent **R** is incorporated into the C(2) position of the heterocycle in a condensation process

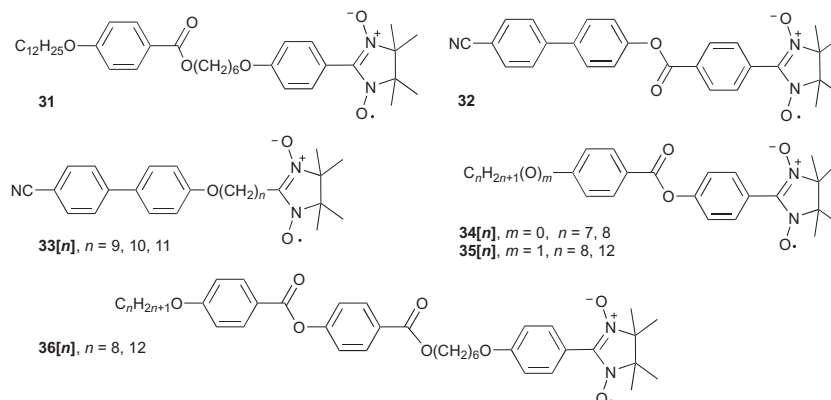
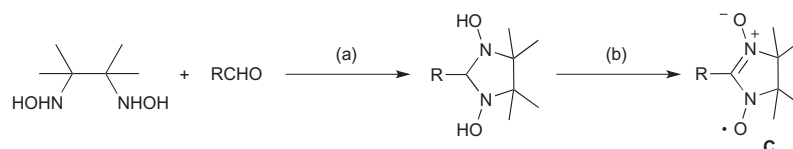


Fig. 15 Structures of rod-like derivatives of radical **C**.



Scheme 3 General synthesis of nitronyl nitroxide **C** (1972JA7049). *Reagents and conditions:* (a) benzene or MeOH, 0–80°C, 15–60 min for aliphatic, 6–30 h for aromatic and (b) PbO₂ or MnO₂, benzene or Et₂O, rt, 10 min to 3 h or NaIO₄, H₂O/CHCl₃.

of appropriate aldehyde with 2,3-bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutane (Scheme 3). Subsequent oxidation of the condensation product with PbO₂ or NaIO₄ gives the desired radicals as deep blue crystalline materials. This method provided derivatives in which the heterocyclic radical is part of the rigid core (**32**, **34[n]**, **35[n]**), at the terminal position of the alkyl chain (**33[n]**) or part of a rigid fragment connected with another through a flexible chain (**31**, **36[n]**). Despite exploring several molecular designs, only **2**, **35[12]** and **36[12]**, out of 12 investigated derivatives exhibited monotropic liquid crystalline phases upon supercooling (Table 5) (2002ZN677). The reason is the bulkiness of four methyl groups necessary for chemical stability of the radical.

Magnetic susceptibility measurements were conducted only for non-mesogenic derivative **32** and **33[n]** in the crystalline phase (2001MCLC33, 2003JOC1708). Fitting SQUID data to the Curie–Weiss law determined weak ferromagnetic interactions for the former ($\theta = +0.38$ K) (2001MCLC33) and weak antiferromagnetic interactions for the latter radical with $C = 0.37$ emu K mol^{−1} and $\theta = -0.63$ K established for **33[11]** (2001TL6873, 2003JOC1708).

Table 5 Transition temperatures of liquid crystalline derivatives of radical **C**^a

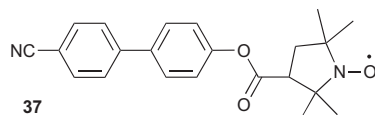
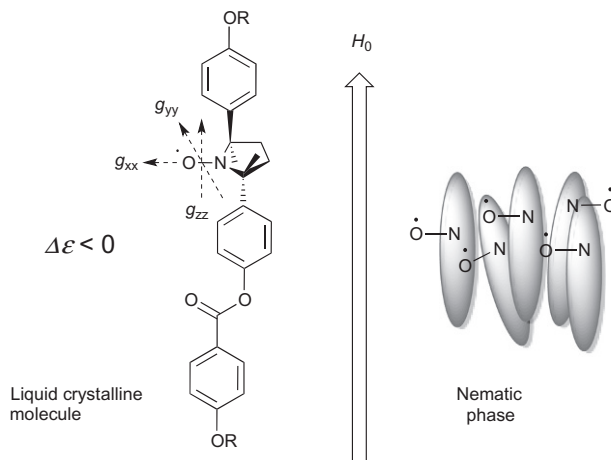
Compound	Transition temperatures (°C) ^b	References
34 [8]	Cr 95–97 I	(2001TL6873, 2003JOC1708)
35 [8]	Cr 85 I	(2002ZN677)
35 [12]	Cr 90 (N 36) I	(2002ZN677)
36 [12]	Cr 92 (Sm 39) I	(2002ZN677)

^aFor structures, see Fig. 15.^bCr: crystal, Sm: smectic, N: nematic, I: isotropic.

2.4 Derivatives of the 1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL) radical (**D**)

Early work with cyclic aminoxyl radicals **A–C** demonstrated difficulties with incorporation of the tetramethyl derivatives into the molecular structure without compromising stability of the liquid crystalline phase. This is evident in the derivative **37** (Fig. 16), which does not form a liquid crystalline phase (2001MCLC33).

A new brilliant approach to cyclic aminoxyl radicals as components of liquid crystalline molecules was demonstrated in 2004 by Tamura in which the 1-pyrrolidinyloxyl fragment fulfills requirements for liquid crystalline materials (2008JMC2872, 2008MI3, 2012MI5). He substituted two phenyl rings in positions C(2) and C(5) of heterocycle **D** and used the resulting *trans*-2,5-dimethyl-2,5-diphenyl-1-pyrrolidinyloxyl as a rigid core element of a new class of paramagnetic liquid crystals. Substitution of the *para* positions of the benzene rings leads to anisometric molecular shapes, conducive to the formation of liquid crystalline phases. In this design, the moderately polar aminoxyl group ($\mu \approx 3\text{D}$) is oriented perpendicular to the long molecular axis giving rise to a negative dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$) of the resulting mesogens (Fig. 17). In addition, the unsymmetrically substituted diphenyl derivative possesses two stereogenic centers, C(2) and C(5) positions in the pyrrolidinyloxyl ring, which can be used to control the supramolecular chirality of the liquid crystal. In chiral tilted smectic liquid crystals, the transverse dipole moment of the aminoxyl may result in a sizable value of spontaneous polarization (P_s) and in ability of ferroelectric switching of the molecular organization. Since the aminoxyl in this design is part of the rigid core it can also be used to investigate details of the phase structures with EPR spectroscopy, since the principal *g*-values (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) of the 1-pyrrolidinyloxyl are known (1998MRC46). Unfortunately, the difference between them is too small to result in any significant paramagnetic anisotropy. Nevertheless, unusual LC magnetic effects have been observed in these derivatives (vide infra).

Fig. 16 The structure of derivative **37**.Fig. 17 Orientation of a typical liquid crystalline molecule containing PROXYL and a nematic phase in magnetic field H_0 . Principal g -values and dielectric anisotropy are shown.

Several classes of rod-like and discotic phase-forming liquid crystals have been prepared during the past 15 years and they have been extensively reviewed recently (2008JMC2872, 2012MI5, 2012MI6, 2015MI10, 2017MI11). They will be briefly discussed in two sections: rod-like and disc-forming derivatives.

2.4.1 Rod-like derivatives

All known to date rod-like derivatives of 1-pyrrolidininyloxy can be grouped into two structurally related classes, **38** and **39**, shown in Fig. 18. The first group, **38**, is the most numerous and is derived from *trans*-2,5-dimethyl-2,5-diphenyl-1-pyrrolidininyloxy in which one of the benzene rings is substituted with an alkoxy group and the other contains a COOH, CHO, or OH group. The second group, **39**, is similar to the previous in which the alkoxy substituent is replaced with a 4-alkoxybenzoyloxy group.

2.4.1.1 Synthesis

Derivatives **38** and **39** were prepared using four general types of intermediates, appropriately substituted and protected phenols **40** (2005OL1797,

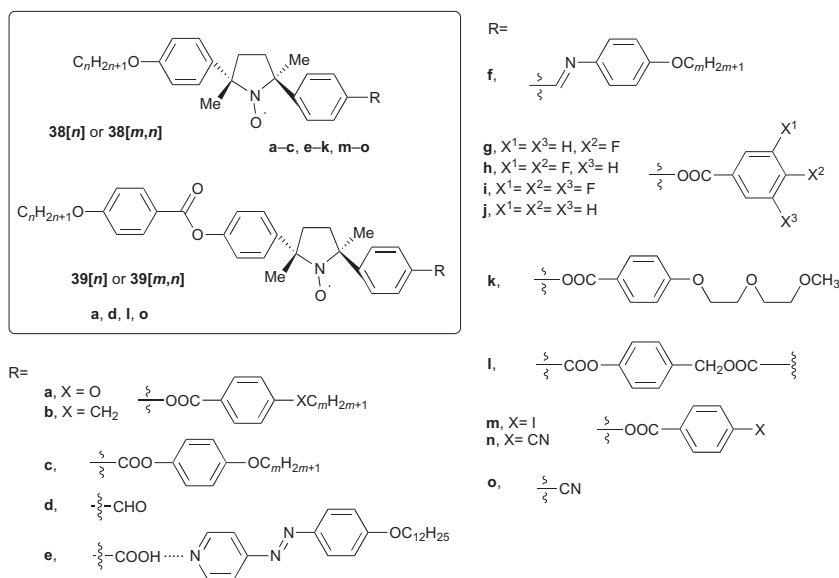
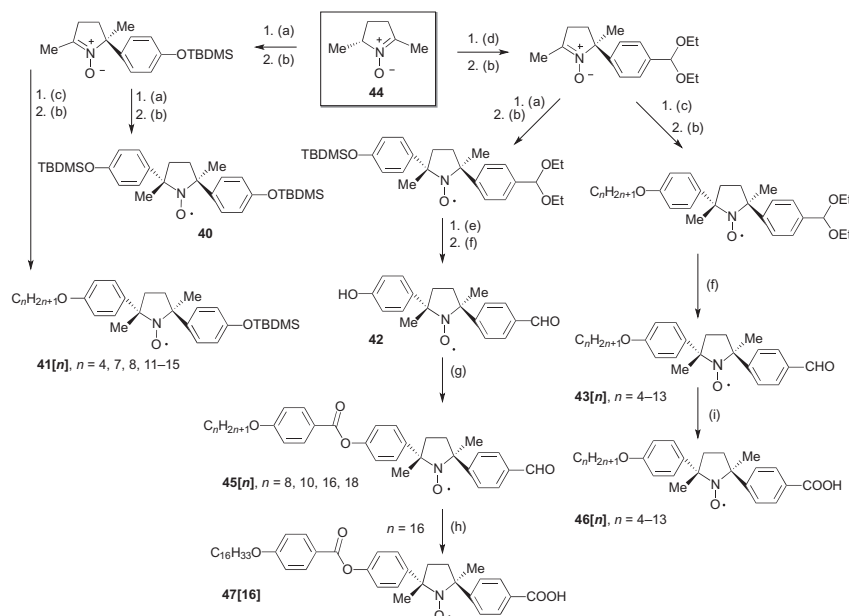


Fig. 18 Structures of rod-like derivatives **38** and **39** containing radical **D**.

2009MCLC108/[850]) and **41**[*n*] (2006F119), and benzaldehydes **42** (2012JMC6799) and **43**[*n*] (2008C282) (Scheme 4). They were obtained in a sequence of reactions from pyrroline nitron **44** and appropriate functionalized Grignard reagents, according to a general Keana's protocol (1976JA3052), as shown in Scheme 4. In a typical process, addition of the first Grignard reagent to nitron **44** leads to an *N*-hydroxy intermediate, which is air oxidized in the presence of a copper catalyst to an aryl-substituted nitron. The monoarylated nitron is reacted with a second Grignard reagent and air oxidized leading to intermediates **40–43**. In the Grignard reagents, the phenol functionality is protected with the TBDMS group, and the aldehyde as the diethyl acetal, which are removed under typical conditions. Non-racemic intermediates were obtained using enantiomerically pure nitron (*R*)-**44** (2005OL1797, 2006F119, 2009MCLC108/[850]) with a typical *ee* > 85% (2005OL1797, 2006F119). Typical overall yields for the four-step process are in a range of 10%–20% (2005OL1797, 2009MCLC108/[850]).

Subsequent transformations of the hydroxyl and formyl groups lead to the next generation of intermediates. Thus, acylation of the hydroxy aldehyde **42** yields benzaldehyde **45**[*n*] (2012JMC6799), while oxidation of the formyl group in **43**[*n*] with Ag_2O (2007MCLC213/[1251], 2008C282) and in **45**[16] with NaClO_2 (2016CC3935) leads to carboxylic acids **46**[*n*] and **47**[16], respectively. The former carboxylic acid was



Scheme 4 Synthesis of intermediates to liquid crystalline radicals of type **38** and **39**.
Reagents and conditions: (a) 4-TBDMSO-C₆H₄-MgBr; (b) Cu(OAc)₂, NH₃(aq), O₂; (c) 4-C_nH_{2n+1}O-C₆H₄-MgBr; (d) 4-(EtO)₂CH-C₆H₄-MgBr; (e) TBAF, THF; (f) H₂SO₄, H₂O, THF; (g) 4-alkoxybenzoic acid chloride, Et₃N; (h) Pinnick–Lindgren oxidation: 2-methyl-2-butene, NaClO₂, NaH₂PO₄, *t*-BuOH/THF/H₂O; and (i) Ag₂O, NaOH, H₂O, THF.

partially separated into enantiomers using crystallization of diastereomeric salts with chiral amines (2008C282).

tert-Butyldimethylsilyl (TBDMS)-protected phenol **41[n]** was further converted into *O*-acyl derivatives by a one-pot, two-step process. Thus, **41[n]** was first treated with tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF) in THF and without isolation the resulting crude phenol was reacted with a substituted benzoyl chloride and Et₃N (2004AGE3677, 2006F119). A similar method was used to obtain enantiomerically enriched **39[n]a** from protected bisphenol **40** (2009MCLC108/[850]). This method avoids spontaneous racemization of unprotected phenols (2005OL1797). In one instance, the unprotected phenol derived from **41[8]** was isolated (2015MCLC174) and acylated with substituted benzoic acids in the presence of 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC•HCl) and 4-dimethylaminopyridine (DMAP) to form racemic derivatives **38[m,8]b** (2016CL910), **38[8]g–38[8]j** (2015MCLC174), **38[8]k** (2016F97), **38[8]m** (2017POL79), and **38[8]n** (2017MCC12457).

The formyl group in enantiomerically enriched **43**[*n*] was condensed with 4-alkoxyanilines under standard conditions (azeotropic removal of water) to form the imines **38**[*m,n*]**f** (2015MCLC89). On the other hand, the formyl group in **43**[8] and **45**[8] was converted into the CN group using NH_3 and I_2 , and the cyano derivatives **38**[8]**o** and **39**[8]**o** were obtained in 24% and 10% yield, respectively (2017JMC12457).

Carboxylic acid **46**[*n*] was esterified with 4-alkoxyphenols using standard conditions (DCC/DMAP) to yield racemic **38**[*m,n*]**c** (2007MCLC213/[1251], 2008F158). Acid **46**[8] was converted into liquid crystalline salt with 4-substituted pyridine **38**[8,8]**e** (2012PCB9791). Optically pure acid **47**[16] was used for a double esterification of 4-hydroxybenzyl alcohol using 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (EDC $\cdot$ HCl) and DMAP to obtain **39**[16]**i** (2016CC3935).

Two series of derivatives, **48**[*n*] and **49**[*n*] (Fig. 19), are mentioned in the literature but without any synthetic or analytical data (2008JMC2872). It is stated that two members of these series, **48**[13] and **49**[13], were obtained in 91% *ee* and their ferroelectric properties were characterized. Both series were possibly obtained from biphenyl intermediate **50** (2005OL1797).

2.4.1.2 Liquid crystalline behavior

Liquid crystalline derivatives **38** and **39** (Fig. 18) exhibit nematic (N) and/or smectic (SmA, SmC) phases for racemic mixtures and their chiral equivalents, N*, SmA*, and SmC*, for enantio-enriched forms (2*S*, 5*S*). Transition temperatures for these derivatives are shown in Table 6. In accord with general trends in behavior of liquid crystals, lower homologs with shorter alkyloxy

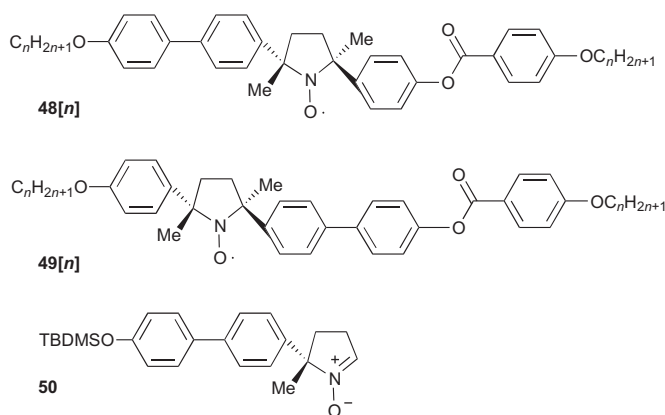


Fig. 19 Structures of two series of derivatives and a possible precursor.

Table 6 Thermal behavior of racemic and enantiomerically enriched liquid crystalline derivatives **38** and **39**^a
Transition temperatures (°C)^b

Compound	Rac (±)	(25, 55)	References
38 [4,4] a	Cr 113 N 141 I	Cr 93 N* 144 I	(2004AGE3677)
38 [7,7] a	Cr 67 N 103 I	Cr 68 N* 102 I	(2004AGE3677)
38 [7,8] a	Cr 63 N 103 I	Cr 79 N* 104 I	(2004AGE3677)
38 [8,7] a	Cr 79 N 106 I	Cr 63 N* 105 I	(2004AGE3677)
38 [8,8] a	Cr 72 N 103 I	Cr 71 N* 98 I	(2004AGE3677)
38 [11,11] a	—	Cr 67 (SmC* 66) N* 91 I	(2006AM477)
38 [12,12] a	—	Cr 57 SmC* 79 N* 91 I	(2006AM477)
38 [13,13] a	Cr 72 SmC 86 N 90 I	Cr 67 SmC* 86 N* 91 I	(2006AM477)
38 [14,14] a	—	Cr 67 SmC* 91 I	(2006AM477)
38 [15,15] a	—	Cr 71 SmC* 91 I	(2006AM477)
38 [8,7] b	Cr 79 (N 77) I	—	(2016CL910)
38 [8,8] b	Cr 79 (N 77) I	—	(2016CL910)
38 [4,4] c	Cr 106 N 130 I	—	(2007MCLC213/[1251])
38 [5,5] c	Cr 62 Cr 75 (N 54) I	—	(2007MCLC213/[1251])
38 [6,6] c	Cr 99 N 106 I	—	(2007MCLC213/[1251])
38 [7,7] c	Cr 91 N 93 I	—	(2007MCLC213/[1251])
38 [7,8] c	Cr 91 N 101 I	—	(2007MCLC213/[1251])
38 [8,8] c	Cr 92 (SmC 43 SmA 55) N 98 I	Cr 84 N* 92 I	(2008F158)

Continued

Table 6 Thermal behavior of racemic and enantiomerically enriched liquid crystalline derivatives **38** and **39**^a—cont'd
 Transition temperatures (°C)^b

Compound	Rac (±)	(25, 55)		References
38 [9,9]c	Cr ₁ 77 Cr ₂ 87 (SmC 61) SmA 90 N 94 I	Cr 88 (SmC* 56 SmA* 89) N* 94 I		(2008F158)
38 [10,10]c	Cr 86 (SmC 64) SmA 96 I	Cr 77 (SmC* 55) SmA* 89 I		(2008F158)
38 [11,11]c	Cr ₁ 75 Cr ₂ 87 (SmC 65) SmA 87 I	Cr 83 (SmC* 48) SmA* 92 I		(2008F158)
38 [12,12]c	Cr 92 (SmC 70) SmA 99 I	Cr 88 (SmC* 70) SmA* 94 I		(2008F158)
38 [13,13]c	Cr ₁ 84 Cr ₂ 91 (SmC 68) SmA 98 I	Cr 93 (SmC* 72) SmA* 99 I		(2008F158)
38 [8,8]e	Cr 121 (N 118) I	Cr 113 N* 135 I		(2012]PCB9791)
38 [4,4]f	Cr ₁ 133 Cr ₂ 137 N 165 I	Cr 112 N* 159 I		(2015MCLC89)
38 [5,5]f	Cr 129 N 148 I	Cr 105 N* 132 I		(2015MCLC89)
38 [6,6]f	Cr 109 N 134 I	Cr 64 N* 128 I		(2015MCLC89)
38 [7,7]f	Cr 109 N 130 I	Cr 89 Cr 105 N* 132 I		(2015MCLC89)
38 [8,8]f	Cr 101 N 127 I	Cr 87 N* 131 I		(2015MCLC89)
38 [9,9]f	Cr 96 SmA 109 N 118 I	Cr 81 SmC* 90 SmA* 109 N* 118 I		(2015MCLC89)
38 [10,10]f	Cr 98 SmA 119 I	Cr 94 (SmC* 84) SmA* 118 N* 120 I		(2015MCLC89)
38 [11,11]f	Cr 96 SmA 113 I	Cr 95 (SmC* 85) SmA* 118 I		(2015MCLC89)
38 [12,12]f	Cr 93 SmC 97 SmA 118 I	Cr 89 (SmC* 89) SmA* 118 I		(2015MCLC89)
38 [13,13]f	Cr 91 SmC 97 SmA 116 I	Cr 84 SmC* 96 SmA* 116 I		(2015MCLC89)
38 [8]g	Cr 85 (N 83) I	—		(2015MCLC174)
38 [8]h	Cr 84 (N 60) I	—		(2015MCLC174)

Table 6 Thermal behavior of racemic and enantiomerically enriched liquid crystalline derivatives **38** and **39**^a—cont'd
Transition temperatures (°C)^b

Compound	Rac (±)	(25, 5S)	References
38[8]i	Cr ₁ 81 Cr ₂ 83 Cr ₃ 89 (N 39) I	—	(2015MCLC174)
38[8]j	Cr 60 I	—	(2015MCLC174)
38[8]k	Cr 90 (N 72) I	Cr 72 (N* 72) I	(2016F97)
38[8]m	Cr 96 (N 74) I	—	(2017POL79)
38[12]m	Cr ₁ 83 Cr ₂ 102 (N 68) I	—	(2017POL79)
38[8]n	Cr 121 N 136 I	Cr 100 N* 137 I	(2017JMCC12457)
38[8]o	Cr 99 I	—	(2017JMCC12457)
39[8,8]a	—	Cr 124 N* 194 I	
39[12,12a]	—	Cr 102 N* 165 I	(2009MCLC108/[850])
39[13,13]a	—	Cr 98 SmC* 129 N* 170 I	(2009MCLC108/[850])
39[14,14]a	—	Cr 99 SmC* 141 N* 170 I	(2009MCLC108/[850])
39[15,15]a	—	Cr 93 SmC* 144 N* 163 I	(2009MCLC108/[850])
39[10]d	Cr 103 N 109 I	Cr 75 N* 106 I	(2012JMC6799)
39[18]d	Cr 117 (SmA 98) I	Cr 88 SmA* 105 I	(2012JMC6799)
39[16]l	—	Cr 98 (Sm 69) N* 105 I	(2016CC3935)
39[8]o	Cr 114 N 134 I	—	(2017JMCC12457)

^aFor structures, see Fig. 18.

^bCr: crystal, Sm: smectic, N: nematic, I: isotropic. * denotes a chiral phase.

terminal chains up to n -OC₈H₁₇ exhibit only a nematic phase, while higher homologs also exhibit smectic polymorphism (SmA and SmC phases). All compounds undergo transition to an isotropic liquid above 75°C, with the highest transition temperature observed in the C₂-symmetric derivatives (2*S*, 5*S*)-**39**[**8,8**]**a** (N* → I transition at 190°C) (2009MCLC108/[850]). The aminoxyl radical is sufficiently stable for the mesogenic derivatives to undergo repeated heating–cooling cycles without decomposition.

Data in Table 6 demonstrate that the observed behavior of compounds **38** and **39** follows typical structure–liquid crystalline property relationships established for other rod-like mesogens. Thus, the alkoxy substituent in **38** [***m,n***]**a** better stabilizes the liquid crystalline phase than the alkyl substituent in **38** [***m,n***]**b** (2016CL910). Another important factor influencing mesophase stability is the presence of fluorine atoms, which are small polar substituents. Thus, substitution of one or three fluorine atoms in the terminal benzene ring of **38** [***n***]**j** induces a monotropic nematic behavior in series **38** [***n***]**g**–**38** [***n***]**I** (2015MCLC174). Also the use of methyl diglyme as the terminal substituent in **38** [**8**]**k** decreases the nematic phase stability relative to the heptyloxy analog **38** [**8,7**]**a** due to differences in conformational preferences of each chain (2016F97). Finally, a comparison of two derivatives with a small terminal substituent demonstrates that the CN derivative **38** [**8**]**n** with a positive dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$) exhibits N or N* enantiotropic phases with clearing temperatures above 130°C (2017JMCC12457), while the iodo analog **38** [**8**]**m** shows only a monotropic N phase (2017POL79).

Several enantiomerically enriched derivatives exhibit a chiral smectic C phase, SmC*, with ferroelectric properties and electrooptical switching. For instance, one such a derivative, (2*S*, 5*S*)-**38** [**13,13**]**a**, was characterized by measuring the spontaneous polarization, $P_s = 24 \text{ nC cm}^{-2}$, the optical response time of the switching to an applied electric field, τ_1 0–90 = 0.213 ms, and the tilt angle, $\theta = 29$ degree (2006AM477, 2006F119). These results are typical for other ferroelectric SmC* liquid crystals, with the important difference that the requisite transverse dipole moment originates from the aminoxyl in (2*S*, 5*S*)-**38** [**13,13**]**a**. Ferroelectric properties of other derivatives are summarized in a review (2008JMC2872).

2.4.2 Derivatives forming columnar phases

Although most work with 1-pyrrolidinyloxyl has concentrated on rod-like liquid crystals forming calamitic phases, there are several reports on derivatives exhibiting columnar phases. In 2008, Yelamagad reported the first discotic mesogen **51** (Fig. 20), which showed columnar dimorphism:

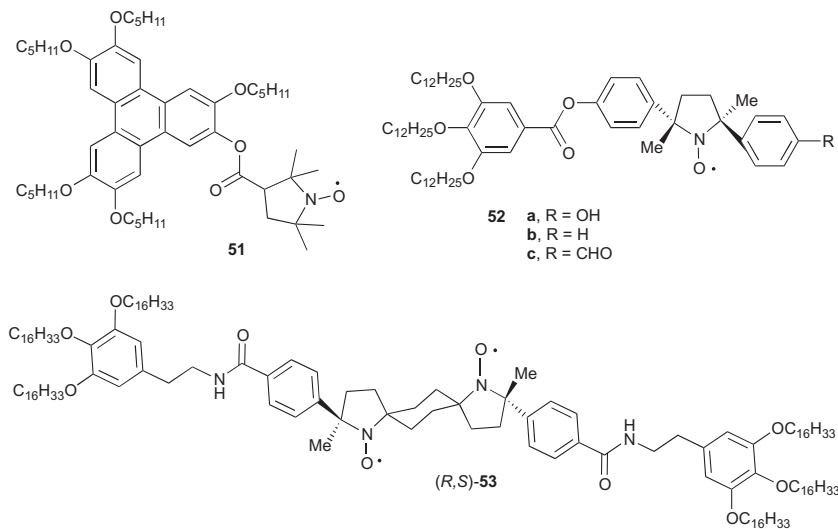


Fig. 20 Structures of derivatives **51–53** exhibiting columnar phases.

Table 7 Thermal behavior of discotic mesogens **51–53**^a

Compound	Transition temperatures (°C) ^b	References
51	Col _{rp} Col _h 156 I	(2008JMC3433)
(±)- 52a	LC _{glass} Col _h 39 I	(2018JPCB7409)
(2 <i>R</i> , 5 <i>R</i>)- 52a	LC _{glass} Col _h 47 I	
(<i>R</i> , <i>S</i>)- 53	Cr 36 Col _h 100 I	(2018CEJ17293)

^aFor structures, see Fig. 20.

^bCr: crystal, Col_{rp}: columnar rectangular plastic, Col_h: columnar hexagonal, LC_{glass}: liquid crystalline glass, I: isotropic.

a columnar hexagonal phase (Col_h) with surprisingly high thermal stability (clearing temperature 156°C, Table 7) and a columnar plastic phase (Col_{rp}) at lower temperatures (2008JMC3433). The design of **51** is based on the planar triphenylene substituted with five *n*-alkoxy chains—a classical mesogen—and the 2,2,4,4-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy linked to the core by an ester group.

Recently, Uchida reported chiral derivatives **52** (2018JPCB7409), which structurally resemble **39[n]**, but instead of a linear 4-alkoxybenzoate substituent, it contains a wedge-shaped 3,4,5-tridodecyloxybenzoate group. The presence of the hydroxyphenyl group in **52a** induces self-assembling of the molecules into columns through a network of NO...HO hydrogen bonds. The derivative exhibits a Col_h phase with a clearing point

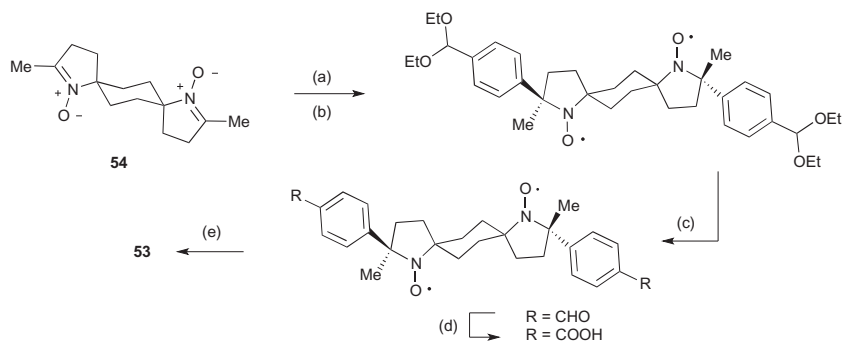
below 50°C and a strong tendency for glassification upon supercooling. In contrast, compounds **52b** and **52c** with hydrogen and the formyl group, respectively, instead of the OH did not show mesomorphic behavior.

Also recently Tamura described achiral biradical **53** (2018CEJ17293), which offers a new molecular architecture for 1-pyrrolidinyloxy liquid crystalline radicals. The core of the derivative constitutes two 1-pyrrolidinyloxy radicals that are spirofused with the central cyclohexane ring, and each contains 4-carboxyphenyl substituent for further functionalization. In **53** each carboxyl group is converted into an amide with a wedge-shaped substituent, which through CO...HN hydrogen bonding allows formation of a column. The derivative exhibits a Col_h phase below 100°C (Table 7).

Synthesis of the *meso* diradical (*R,S*)-**53** takes advantage of the general Keana's protocol (1976JA3052) and uses the bisnitron **54**, as shown in Scheme 5.

2.4.3 Magnetic properties

Many members of series **38** and **39** and also derivatives **51–53** were investigated for their magnetic properties in fluid and solid phases using variable temperature SQUID magnetometry and EPR spectroscopy, and results are summarized in Table 8. A typical EPR experiment (2008AMR251) involves analysis of signal intensity (*I*) signal width (ΔH_{pp}) and the *g*-value obtained for neat samples in a broad temperature range with the focus on the liquid crystalline phases. These plots often show abrupt changes at phase transitions due to molecular reorganization, changes in fluidity and in



Scheme 5 Synthesis of diradical **53**. *Reagents and conditions:* (a) 4-(EtO)₂CH-C₆H₄-MgBr; (b) Cu(OAc)₂, NH₃(aq), O₂; (c) H₂SO₄, H₂O; (d) 2-methyl-2-butene, NaClO₂, *t*-BuOH/THF/H₂O; and (e) 3,4,5-(C₁₆H₃₃O)₃C₆H₂CH₂CH₂NH₂, 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride (DMT-MM), *N*-methylmorpholine (NMM), CH₂Cl₂ (2018CEJ17293).

Table 8 Survey of magnetic characterization of liquid crystalline derivatives of 1-pyrrolidinyloxy

Compound	Magnetic behavior ^a		References
	Rac ($\pm$)	(2S, 5S)	
38[4,4]a	AF	AF	(2004AGE3677)
38[7,7]a	AF	AF	(2004AGE3677)
38[7,8]a	F	AF	(2004AGE3677)
38[8,7]a	AF	—	(2004AGE3677)
38[8,8]a	F	AF	(2004AGE3677)
38[13,13]a	AF	AF, P-MLC	(2013SMA4687)
38[8,7]b	AF	—	(2016CL910)
38[8,8]b	AF	—	(2016CL910)
38[4,4]c	AF	—	(2007MCLC213/[1251])
38[5,5]c	AF	—	(2009MCLC108/[850])
38[6,6]c	AF	—	(2009MCLC108/[850])
38[7,7]c	AF	—	(2009MCLC108/[850])
38[7,8]c	AF	—	(2009MCLC108/[850])
38[4,4]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[5,5]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[6,6]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[7,7]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[8,8]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[9,9]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[10,10]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[11,11]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[12,12]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[13,13]f	AF	AF	(2015MCLC89)
38[8]k	AF	F	(2016F97)
38[8]m	AF, N-MLC-effect (N)	—	(2017POL79)
38[12]m	F, P-MLC-effect (N)	—	(2017POL79)

Continued

Table 8 Survey of magnetic characterization of liquid crystalline derivatives of 1-pyrrolidinyloxy—cont'd

Compound	Magnetic behavior ^a		References
	Rac ($\pm$)	(2S, 5S)	
38[8]n	N-MLC-effect (N)	P-MLC-effect (N*) ^b	(2017JMCC12457)
39[10]d	N-MLC-effect	P-MLC-effect (N*)	(2012JMC6799)
39[18]d	—	P-LC-effect (SmA*)	(2012JMC6799)
39[16]l	—	P-MLC-effect (N*)	(2016CC3935)
39[8]o	N-MLC-effect	—	(2017JMCC12457)
51	AF	—	(2008JMC3433)
52a	P-MLC-effect (Col _h)	P-MLC-effect (Col _h) ^b	(2018PCB7409)
53	—	(R,S) paramagnetic ^c	(2018CEJ17293)

^aAF-antiferromagnetic and F-ferromagnetic interactions in the solid state established by SQUID magnetometry. N-negative, P-positive MLC-magneto-liquid crystal effect established by EPR spectroscopy in nematic (N or N*) or smectic (Sm) phase.

^b(R,R)-**38[8]n** enantiomer.

^c(R,S)-**53** enantiomer.

response to changes in specific intermolecular interactions in different phases. Examples of such an analysis are provided in Fig. 21, which show plots of $\chi(T)$, $\Delta H_{pp}(T)$, and $g(T)$ for (2S, 5S)-**38[13,13]a**. SQUID measurements are most often used for characterization of intermolecular interactions in the solid state.

Analysis of the g -value of the sample using known principal g -values for 2,5-dimethyl-2,5-ditolyl-1-pyrrolidinyloxy ($g_x = 2.00990$, $g_y = 2.00639$, and $g_z = 2.00266$) (2008AMR251) or for **38[7,8]a** ($g_x = 2.01060$, $g_y = 2.00639$, and $g_z = 2.00266$) (2006PCB23683) permitted determination of the orientation of the liquid crystalline director with respect to the applied magnetic field. Thus, the nematic phase of ($\pm$)-**38[13,13]a** is aligned with the applied magnetic field (molecular long axes are oriented parallel to the applied field). In contrast, the SmC phase has approximately perpendicular alignment presumably due to the inhibited reorientation of the viscous SmC phase, which favors a homeotropic alignment induced by quartz surface of the sample tube. This interaction with magnetic field was used to demonstrate a magneto-optical effect in a nematic phase of ($\pm$)-**38[13,13]a**, which at 1.5 T reorganized and adopted a homeotropic alignment (Fig. 22)

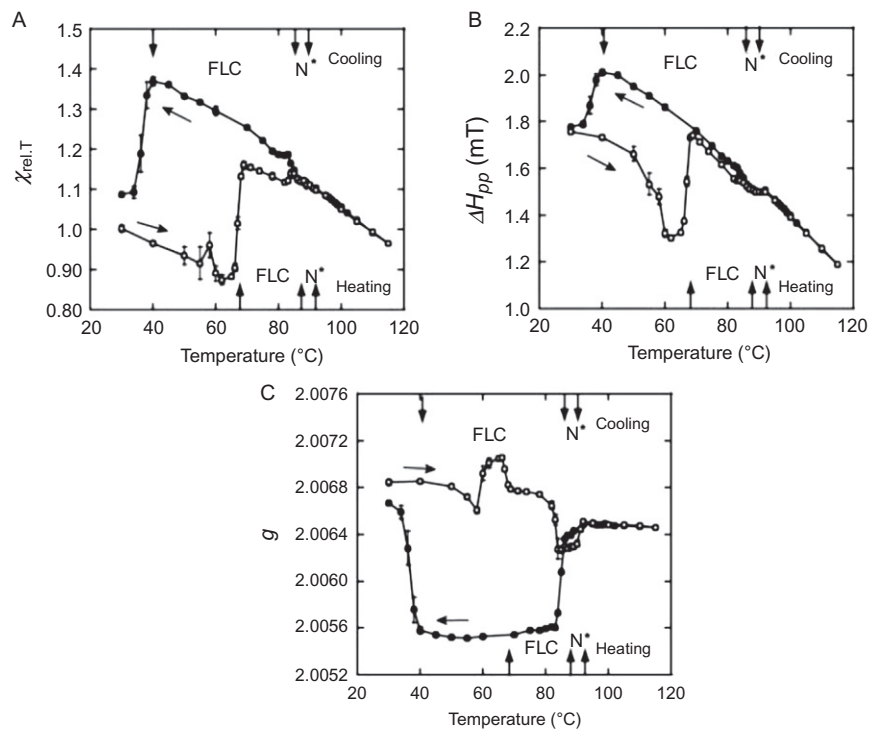


Fig. 21 Temperature dependence of the signal intensity (as χ relative), signal width, ΔH_{pp} , and g -value measured in first heating and cooling processes for (2S,5S)-38[13,13]a (2013SMA4687). Reproduced with permission of The Royal Society of Chemistry.

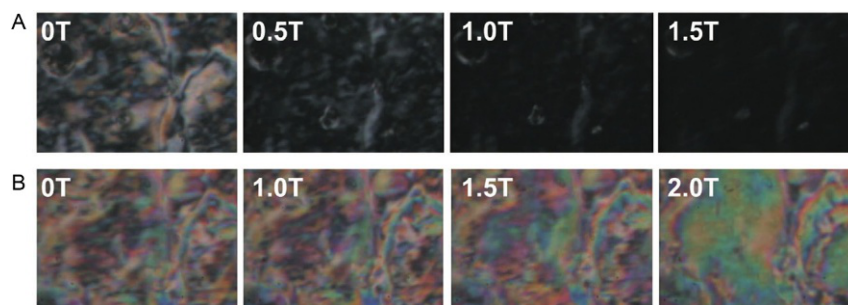


Fig. 22 Photomicrographs of (±)-38[13,13]a in polarized light and change of textures upon increasing magnetic field: (A) from a multidomain random textures to a pseudoisotropic texture in the N phase at 88°C and (B) from a multidomain random texture to a schlieren texture in the SmC phase at 83°C (2009JMC415). Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

(2009JMC415). Interestingly, no texture change was noted for chiral N* or SmC* phases of (2S, 5S)-**38**[13,13]**a** below 5 T. This led to a conclusion that the value of H_c of each liquid crystal phase is dependent on the supramolecular structure of the fluid phase.

In several samples deviation from the ideal Curie–Weiss behavior in the liquid crystalline phase has been observed and ascribed to specific intermolecular spin–spin interactions in the fluid phase. It was suggested that a sort of spin glass with anisotropic spin–spin interactions induced by electric dipole–dipole alignment and weak magnetic fields are responsible for the observed effect. Depending on the directions of the deviation from the ideal paramagnetic behavior, the effect is called “positive magneto-LC effect” (spin–spin exchange interaction $J > 0$) or “negative magneto-LC effect” (spin–spin exchange interaction $J < 0$) (2014MI8). For instance, “positive magneto-LC effect” was observed in (2S, 5S)-**38**[13,13]**a** (2010JA9746, 2013SMA4687) and chiral derivative **39**[18]**d** (2012JMC6799), with positive $\Delta\epsilon$, in both N* and SmA* phases, while “negative magneto-LC effect” ($J < 0$) was found in a N phase of racemic ($\pm$)-**39**[8]**o** and ($\pm$)-**38**[10]**o**. It should be pointed out that while a racemic form ($\pm$)-**39**[10]**d** exhibits a negative MLC effect, its enantiomerically enriched form (2S, 5S)-**39**[10]**d** exhibits a positive effect in the chiral nematic phase (2012JMC6799) due to the difference in molecular packing and hence interactions in the LC phase. A particularly large “positive magneto-LC effect” was found in chiral bisradical (S,S,S,S)-**39**[16]**l** in which χ_{rel} established by EPR increases by 38% upon melting to the N* phase. This result parallels that of the molar susceptibility determined by SQUID measurements.

Similar investigations were conducted for derivatives forming columnar phases. Thus, radicals **51** and **52a** exhibited antiferromagnetic interactions in solid, LC and glassy phases and obeyed Curie–Weiss law, according to analysis of both SQUID and EPR data (2008JMC3433, 2018PCB7409). While the g -factor in the latter was temperature independent, the temperature dependence of the peak-to-peak line width ΔH_{pp} showed significant changes suggesting close spin–spin interactions (2018PCB7409).

Discogenic biradical (*R,S*)-**53** was studied in the pure form and doped with small amounts of nonliquid crystalline racemic diastereoisomer (1:1 mixture of (*R,R*)-**53** and (*S,S*)-**53**) (2018CEJ17293). Although pure compound (*R,S*)-**53**, exhibited an ordinary paramagnetic behavior upon heating fresh polycrystalline sample, in the doped sample the superparamagnetic like $M(H)$ behavior was observed in the first cooling run from the isotropic phase in low magnetic fields, perhaps due to the change in cyclohexane ring conformation.



3. Liquid crystalline derivatives of the 6-oxoverdazyl (E) and 6-thioxoverdazyl radicals

3.1 6-Oxoverdazyl and 6-thioxoverdazyl: Chemistry and properties

6-Oxoverdazyl, a member of the verdazyl family discovered by Kuhn and Trischmann (1963AGE155), is an exceptionally stable planar six-membered heterocyclic radical. From electronic point of view, verdazyl is isoelectronic with the pentadienyl radical dianion (a $7-\pi$ electron system). Its unpaired electron is formally associated with the π^* SOMO and delocalized over the four nitrogen atoms with a nodal point at the C(3) position, as shown for 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl **54** in Fig. 23 (1993JCS(P2)535). Most chemically stable are 1,3,5-triaryl derivatives of the 6-oxoverdazyl. Also stable are 1,5-diisopropyl derivatives, but 1,5-dimethyl analogs undergo disproportionation (2012TL6846).

6-Oxoverdazyls undergo fully reversible one-electron redox processes and have a narrow electrochemical window of about 1.5 V (2007OL4837). They are deeply colored compounds due to broad, low intensity absorption bands in visible region of spectrum controlled mainly by the C(3)-substituents (2005OBC4258, 2015RA33328). 6-Oxoverdazyls do not dimerize. A typical EPR spectrum of 6-oxoverdazyls consists of nine major lines (Fig. 24) (2010MI4).

There are two main methods for synthesis of the 6-oxoverdazyl skeleton. The first, also known as the Milcent method (1994JHC319), is a four-step process starting with an aryl hydrazine as shown in Scheme 6. The method involves condensation of substituted hydrazine **55** with aldehyde **56**, chlorocarbonylation of the resulting hydrazone **57**, and condensation of the chloroformylhydrazone **58** with another molecule of substituted hydrazine **55** to form tetrazine **59**. Subsequent oxidation of **59** with mild reagents, such as $K_3Fe(CN)_6$, PbO_2 , or $NaIO_4$, leads to the formation of

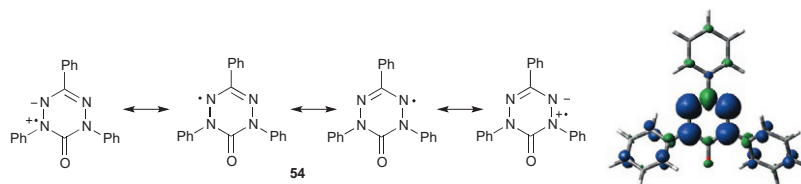


Fig. 23 Resonance structures of 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (**54**), and spin density map. Adapted with permission from P. Kaszyński, M. Jasiński, S. Ciastek, S. Kapuściński, and K. Gębicki, *Arkivoc* (Pt. ii), 345 (2017). Copyright (2017) ARKAT USA.

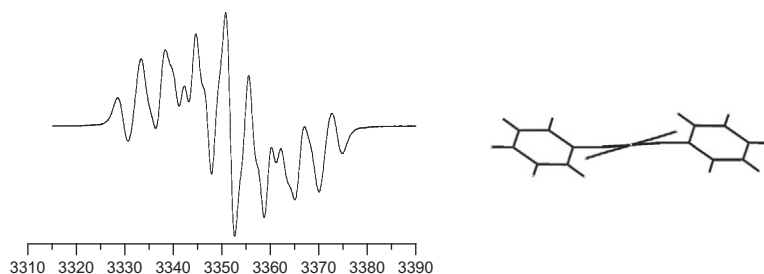
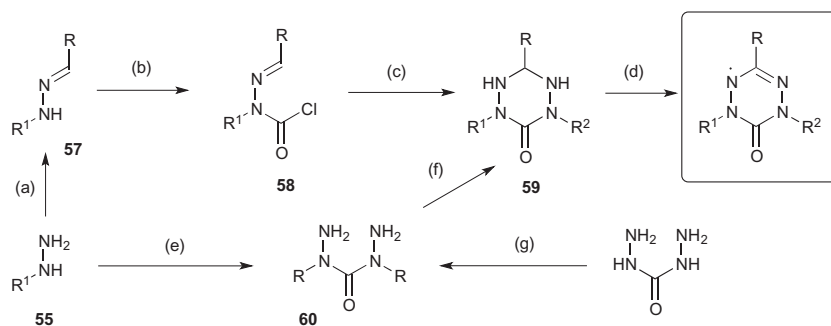


Fig. 24 EPR spectrum and a side-on view of 1,3,5-triphenyl 6-oxoverdazyl (**54**) (2017ARK345). Adapted with permission from Arkivoc. Copyright (2017) ARKAT USA.



Scheme 6 Two key methods for synthesis of 6-oxoverdazyl derivatives. *Typical reagents and conditions:* (a) ArCHO **56**, EtOH, cat. H^+ ; (b) $\text{CO}(\text{OCCL}_3)_2$, pyridine, CH_2Cl_2 ; (c) ArNHNH₂, Et₃N, benzene, 50°C; (d) PbO_2 , Na_2CO_3 , toluene/MeCN, or $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Na_2CO_3 (0.5 M), $[\text{Et}_4\text{N}]^+\text{Br}^-$, CH_2Cl_2 or NaIO_4 $[\text{Et}_4\text{N}]^+\text{Br}^-$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$; (e) COCl_2 or $\text{CO}(\text{OCCL}_3)_2$, toluene—see text; (f) ArCHO **56**, EtOH, cat. H^+ ; and (g) RI, CuI, phenanthroline, K_3PO_4 , DMF, 90°C.

6-oxoverdazyl. The typical overall yield is 20%–30%. The main advantage of this method is the access to unsymmetrical derivatives of the 6-oxoverdazyl, but it requires chemically stable hydrazines. This method was used in the synthesis of liquid crystalline derivatives.

The second synthetic route, developed by Neugebauer (1980AGE724), involves condensation of 2,4-disubstituted carbohydrazide **60** with aldehyde **56** and oxidation of the resulting tetrazine **59** (Scheme 6). The substituted hydrazides **60** are obtained from hydrazines **55** and COCl_2 or $\text{CO}(\text{OCCL}_3)_2$ (1983CB3461, 1999JOC8893, 2005OBC4258), protected hydrazines

(either BOC or benzaldehyde hydrazone) with COCl_2 (2018DT4785, 2018MOL371), or by N-substitution of the parent carbohydrazide with RI in the presence of Cu-phenanthroline or Cu-DMEDA complex (2009P1950, 2015CC4712, 2016C172, 2017PCCP15681). The latter method appears to give poor yields with iodoaryl substrates having large substituents (2015CC4712).

1,3,5-Triaryl-6-oxoverdazyl derivatives undergo several typical chemical transformations, such as basic hydrolysis of benzoic esters, catalytic debenzylation, and reduction of the nitro group, and also acylation of the phenol, as shown in Fig. 25 (2013JOC7445). Phenols substituted at the N-position could not be alkylated under basic conditions, due to phenolate decomposition, and analogous N-substituted iodobenzene did not undergo Suzuki or Negishi type of C—C coupling reactions (2013JOC7445). In contrast, an efficient Suzuki C—C coupling reactions were demonstrated for derivatives with the 4-halo-phenyl and 4-B(OH)₂-phenyl groups at the C(3) position (2017EJOC1125). Deprotection of phenols by catalytic debenzylation and ester hydrolysis, and also their acylation were extensively used in the preparation of liquid crystalline derivatives.

Derivatives of the 6-thioxoverdazyl, a sulfur analog of 6-oxoverdazyl, are much less numerous. Their preparation, first developed by Neugebauer (1983AGE320), uses either the carbohydrazide route (1983AGE320) or adaptation of the Milcent method in which thiophosgene is used instead of phosgene (or triphosgene), and thiocarbamoyl chloride is the intermediate (1993JCS(P2)535, 2015LC982). The synthesis is less efficient and the radicals appear to be less robust than their oxygen analogs.

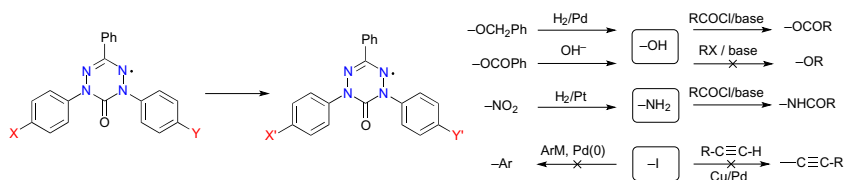


Fig. 25 Chemical transformations of functional groups of 6-oxoverdazyl derivatives. Adapted with permission from P. Kaszyński, M. Jasiński, S. Ciastek, S. Kapuściński, and K. Gębicki, *Arkivoc (Pt. ii)*, 345 (2017). Copyright (2017) ARKAT USA.

3.2 Liquid crystalline derivatives

Substitution sites at the N(1), C(3), and N(5) positions make the 6-oxoverdazyl ring particularly suitable for disc-like and bent-core architectures (2017ARK345). To date several such molecular designs shown in Fig. 26 have been investigated experimentally, and their liquid crystalline properties have been evaluated. The only derivative containing the 6-thioxoverdazyl heterocycle reported to date has the bent-core architecture.

3.2.1 Disc-shaped derivatives of the 6-oxoverdazyl

Substitution of the 6-oxoverdazyl with three wedge-shaped groups in positions N(1), C(3), and N(5) leads to derivatives **61[n]** with a disc-shaped architecture. Thus, using the general Milcent method shown in Scheme 6 four series of 1,3,5-triaryl-6-oxoverdazyls were obtained: with three 3,4,5-trialkylsulfanylphenyl groups **61[n]a** (2012JA2465, 2013PS418), with three 3,4,5-trialkoxyphenyl groups **61[n]b** (2012CC7064, 2014LC385), with derivatives containing both types of substituents **61[n]c–61[n]f** (2014JMCC319), and a series containing chiral alkoxy chains **61[n]g** and **61[n]h** (Fig. 27) (2014LC1653). The synthesis used appropriately substituted arylhydrazines and benzaldehydes.

Disc-shaped derivatives **61[n]** exhibit columnar phases with the type depending on the substituents. The alkoxy derivatives **61[n]b** form ordered columnar hexagonal phases (Col_{h(o)}) below 127°C (Table 9), while the alkylsulfanyl analogs **61[n]a** show additional periodicity along the columns.

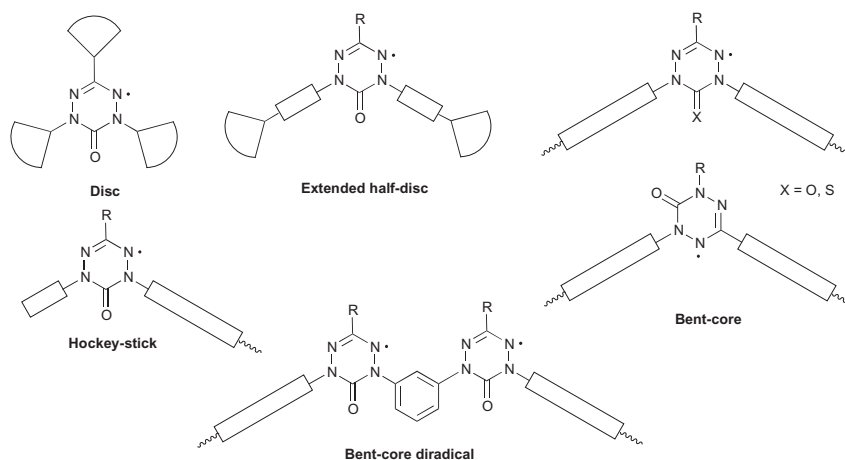


Fig. 26 Molecular architectures of liquid crystalline derivatives of 6-oxo- and 6-thioxoverdazyl.

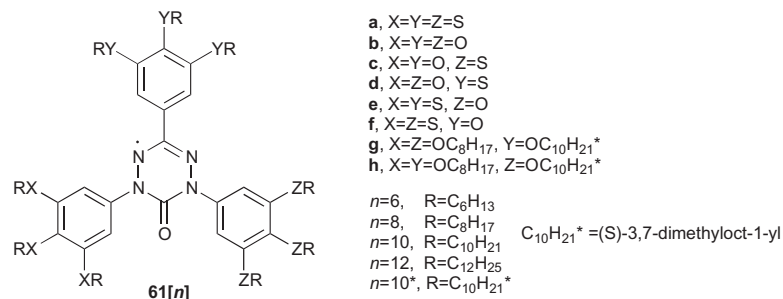


Fig. 27 Disc-shaped derivatives of 6-oxoverdazyl.

Table 9 Transition temperatures (°C) of disc-shaped derivatives **61[n]**^a

Compound	X	Y	Z	Transition temperatures (°C) ^b	References
61[6]a	S	S	S	Cr 39 Col _{h(3D)} 50 I	(2014LC385)
61[8]a	S	S	S	Cr 62 (Col _{h(3D)}) 60 I	(2014LC385)
61[10]a	S	S	S	Cr 62 (Col _{h(3D)}) 55 I	(2014LC385)
61[12]a	S	S	S	Cr 63 I	(2014LC385)
61[8]b	O	O	O	Cr < 25 Col _{h(o)} 127 I	(2014LC385)
61[10]b	O	O	O	Cr < 0 Col _{h(o)} ' 20 Col _{h(o)} 121 I	(2014LC385)
61[10]c	O	O	S	Cr 47 Col _{h(3D)} 91 I	(2014JMCC319)
61[10]d	O	S	O	Cr 57 Col _{h(3D)} 78 Col _h 80 I	(2014JMCC319)
61[10]e	S	S	O	Cr 51 Col _{h(3D)} 67 I	(2014JMCC319)
61[10]f	S	O	S	Cr 49 Col _{h(3D)} 102 I	(2014JMCC319)
61[8,10*]g	O	OC ₁₀ H ₂₁ *	O	Cr < 25 Col _{h(o)} 73 I	(2014LC1653)
61[8,10*]h	O	O	OC ₁₀ H ₂₁ *	Cr < 20 Col _{h(o)} 67 Col _h 78 I	(2014LC1653)

^aFor structures, see Fig. 27.^bCr: crystal, Col_h: columnar hexagonal, I: isotropic.

The latter phase, existing below 60°C, was designated as a 3D columnar hexagonal phase (Col_{h(3D)}) (Fig. 28). Higher stability of the mesophase in alkoxy series **61[n]b** was attributed to the different conformational properties of the substituents: while the alkoxy group prefers a coplanar orientation

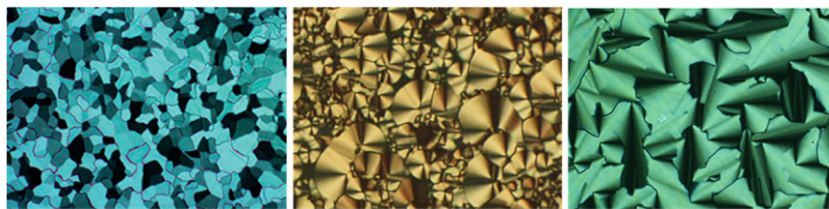


Fig. 28 Optical textures of **61[10]f** (a $\text{Col}_{\text{h}(3\text{D})}$ phase) (2014JMCC319), **61[10]b** (a $\text{Col}_{\text{h}(\text{o})}$ phase), and **61[8,10*]h** (Col_{h} phase) (2017ARK345). Reproduced by permission of ARKAT USA and The Royal Society of Chemistry.

relative to the benzene ring plane, the alkylsulfanyl group is orthogonal, which decreases the molecule's anisometry and efficiency of packing in the liquid crystalline phase.

Transition temperatures in derivatives **61[10]c**–**61[10]f** with mixed substituents are between those found for **61[10]a** and **61[10]b** (Table 9). While the $\text{Col}_{\text{h}(3\text{D})}$ phase characteristic for **61[10]a** is present in all mixed derivatives, none of them exhibits the ordered hexagonal phase $\text{Col}_{\text{h}(\text{o})}$ found in **61[10]b** (Table 9) (2014JMCC319). A replacement of the tridecyloxyphenyl substituent at the C(3) position of **61[10]b** with tridecylsulfanylphenyl substituent in **61[10]d** destabilizes the mesophase by 41 K. The same replacement at the N(1) position has a smaller effect and decreases the clearing temperature only by 30 K in **61[10]c**. Destabilization of the mesophase is also observed in chiral derivatives **61[8,10*]g** and **61[8,10*]h** with a branched $\text{C}_{10}\text{H}_{21}^*$ chain (2014LC1653).

3.2.2 Bent-core and hockey-stick derivatives of 6-oxoverdazyl and 6-thioxoverdazyl

Substitution of 6-oxoverdazyl with two elongated groups, called “arms,” in two positions and a small substituent in the third position gives derivatives **62[n]**–**71[16]** with the bent-core architecture. Substitution with arms of significantly different lengths leads to hockey-stick-shaped molecules **68[n]**–**70[n]**. The only known derivative of 6-thioxoverdazyl with a molecular structure conducive to the formation of liquid crystalline phases is compound **71[16]**. These derivatives were used to understand structure–mesogenic properties relationships in this class of paramagnetic liquid crystals, which was achieved by changing the length of the alkyl chain, the nature of the C(3) substituent (**62[12]a**–**62[12]f**), introducing partial fluorination (**65[m,n]** and **67[m,n]**), comparison of two sets of isomers

(1,5-substitution in **62**[*n*] and **65**[*m,n*] vs 1,3-substitution pattern in **66**[*n*] and **67**[*m,n*]), shortening one arm (**68**[*n*]**–70**[*n*]) and replacing oxygen with the sulfur atom in **71**[**16**].

All series of derivatives in Fig. 29 were obtained by acylation of appropriate phenols, derived from their O-protected forms **72** (2014JA14658, 2015RA33328), **73** (2015RA33328), **74** (2017LC1093), **75** (2013JOC 7445), **76** (2018LC1366), and **77** (2015LC982) shown in Fig. 30, with an acid chloride in the presence of an amine (2014JA14658, 2015RA33328) or by esterification with a carboxylic acid in the presence of DCC/DMAP (2018LC1366). The phenols are moderately stable under ambient conditions; they can be stored for several days in the freezer, but typically are used immediately after generation by removal of the protective group under hydrolytic (Bz = PhCOO group) or reductive (Bn = PhCH₂ group) conditions. The former conditions do not work for the C(3)–CF₃ derivatives (e.g., **72** and **74**), while the latter do not tolerate sulfur. A particularly useful intermediate is derivative **75**, in which the phenolic functionalities can be generated under orthogonal conditions, providing access to dissymmetric bent-core derivatives. All protected phenols were obtained using the Milcent method (Scheme 6).

The first series **62**[*n*]**a** of bent-core mesogens demonstrated rich polymorphism: lower homologs, *n* = 8, 10, 12, exhibit smectic (Sm), nematic (N), and reentrant isotropic phases (I_{re}), while, higher homologs, *n* = 14 and 16, show a novel bicontinuous 3D tetragonal phase (Tet_{3D}, Fig. 31) and also an unusual isotropic–isotropic transition (I–I', Table 10) (2014JA14658). Similar behavior was found in the azo and biphenyl analogs, **63**[**12**]**a** and **64**[**12**]**a**, respectively.

Investigation of series **62**[**12**]**a–62**[**12**]**f** with a variable substituent at the C(3) position of the verdazyl ring in the pure form and also in binary mixtures demonstrated that the nematic phase stability follows the order: CO₂CH₃ > 3-FC₆H₄ > Ph > thienyl > 2-FC₆H₄ (2015RA33328). In the series only derivatives **62**[**12**]**a**, **62**[**12**]**b**, and **62**[**12**]**e** exhibited mesomorphic properties (Table 10 and Fig. 31). The C(3) substituent has a strong influence on the absorption spectrum.

Using partially fluorinated alkyl chains smectic behavior was induced in several derivatives **65**[*m,n*] even in those containing a large substituent at the C(3) position (2016RA102343). For example, all C(3)–CF₃ derivatives **65**[*m,n*]**a** display SmA and SmC dimorphism (Table 10 and Fig. 31), while only one nonfluorinated analog **62**[**8**]**a** exhibited a monotropic SmA phase (2014JA14658). Thermal stability of the smectic phase in series **65**[*m,n*] increases with the increasing degree of alkyl chain fluorination.

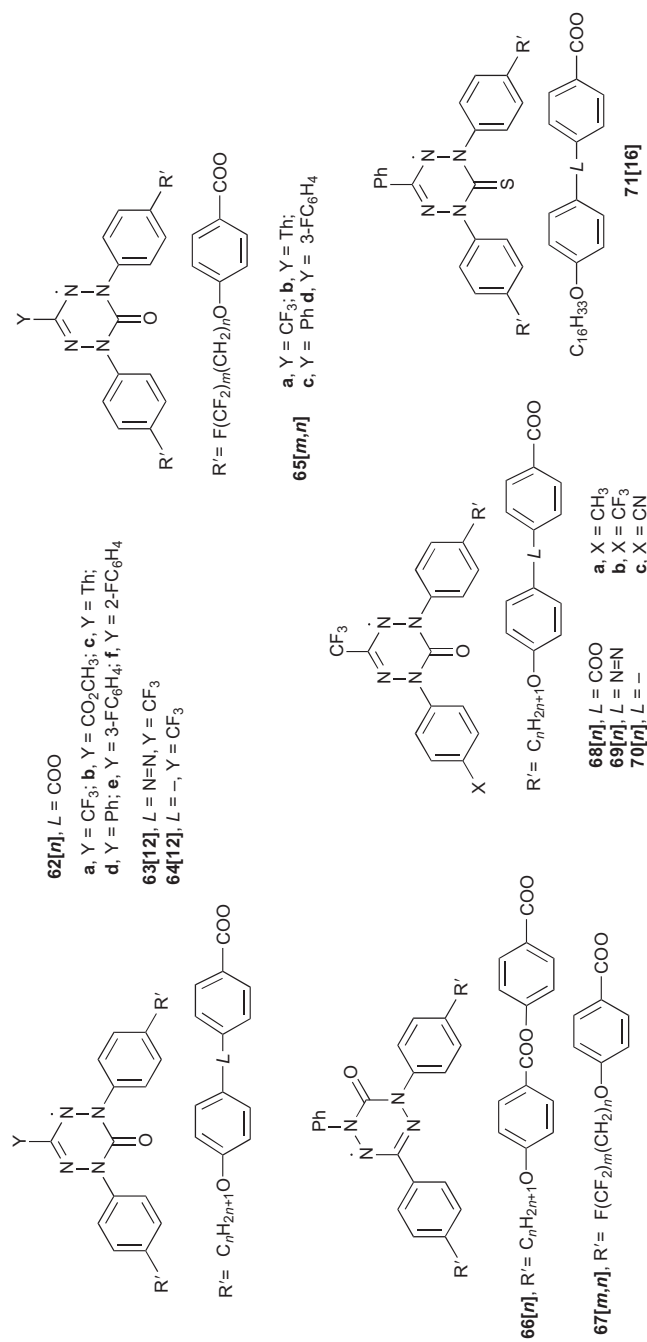


Fig. 29 Structures of 6-oxoverdazyl and 6-thioxoverdazyl derivatives with bent-core and hockey-stick architectures.

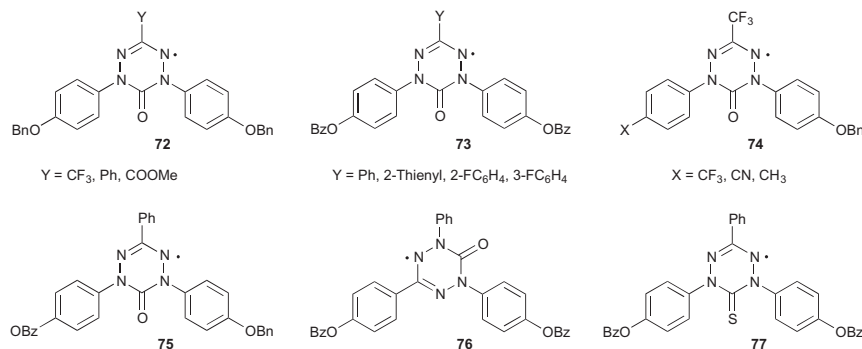


Fig. 30 Protected phenols **72–77**, key intermediates to bent-core mesogens.

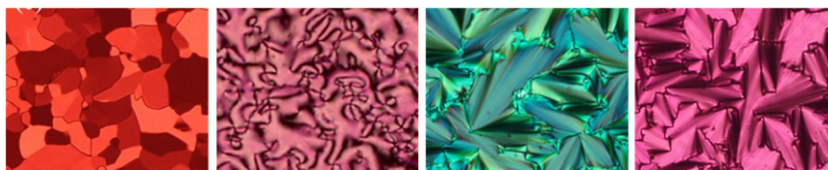


Fig. 31 Optical textures of **62[16]a** (Tet_{3D} phase) (2014JA14658), **62[12]e** (N phase) (2015RA33328), **65[6,6]b** (SmA phase), and **65[8,6]a** (SmA phase) (2016RA102343). Reproduced by permission of American Chemical Society and The Royal Society of Chemistry.

Changing connection of the arms from N(1) and N(5) to N(1) and C(3) positions leads to lower melting points and destabilization of the liquid crystalline phases in the isomeric derivatives **66[n]** and **67[m,n]** (2018LC1366). Interestingly, the former derivatives exhibit a monotropic SmA phase, while isomers **62[n]d** are nonmesogenic with significantly higher melting temperatures. It was postulated that the difference in thermal behavior of the two isomeric series results from a less efficient molecular packing of the 1,3-isomers in the liquid crystalline phase, when compared to the 1,5 analogs.

Among derivatives **68[n]–70[n]** with the hockey-stick architecture, only those containing the polar cyano group display a nematic phase (2017LC1093). The structure of the linking group *L* is less important to the phase stability, which follows the order: *L*=COO > N=N > direct bond.

Replacement of the carbonyl group in **62[16]d** with thiocarbonyl in **71[16]** increases the melting point by 38 K and does not induce a liquid crystalline behavior (Table 10) (2015LC982). Binary mixture studies revealed lower ability to support a mesophase formation by **71[16]** than by the oxygen analog **62[16]d**, presumably due to larger sulfur atom, higher twist angle of the N(1)–Ar and N(5)–Ar groups and, consequently, lower anisometry of the molecule's central unit in **71[16]**.

Table 10 Transition temperatures (°C) of bent-core derivatives **62[n]–71[16]^a**

Compound	L	Y	X	m	n	Transition temperatures (°C) ^b	References
62[8]a	COO	CF ₃	—	—	8	Cr 150 (Sm 141) N 197 I	(2014JA14658)
62[10]a	COO	CF ₃	—	—	10	Cr 140 N 174 I	(2014JA14658)
62[12]a	COO	CF ₃	—	—	12	Cr 133 (I _{re} 120) N 150 I	(2014JA14658)
62[12]b	COO	CO ₂ CH ₃	—	—	12	Cr 139 N 161 I dec	(2015RA33328)
62[12]c	COO	Thienyl	—	—	12	Cr 153 I	(2015RA33328)
62[12]d	COO	Ph	—	—	12	Cr 157 I	(2015RA33328)
62[12]e	COO	3-FC ₆ H ₄	—	—	12	Cr 177 (N 169) I	(2015RA33328)
62[12]f	COO	2-FC ₆ H ₄	—	—	12	Cr 155 I	(2015RA33328)
62[14]a	COO	CF ₃	—	—	14	Cr 98 Tet _{3D} 117 I' 128 I	(2014JA14658)
62[16]a	COO	CF ₃	—	—	16	Cr 84 Tet _{3D} 110 I' 124 I	(2014JA14658)
62[16]c	COO	Thienyl	—	—	16	Cr 149 I	(2015RA33328)
62[16]d	COO	Ph	—	—	16	Cr 160 I	(2015RA33328)
63[12]	N=N	CF ₃	—	—	12	Cr 137 Tet _{3D} 142 I' 151 I	(2014JA14658)
64[12]	—	CF ₃	—	—	12	Cr 122 Tet _{3D} 129 I' 140 I	(2014JA14658)
65[6,4]a	COO	CF ₃	—	6	4	Cr 156 I	(2016RA102343)
65[6,6]a	COO	CF ₃	—	6	6	Cr 132 (SmC 75 SmA 91) I	(2016RA102343)

Table 10 Transition temperatures (°C) of bent-core derivatives **62[n]–71[16]^a**—cont'd

Compound	L	Y	X	m	n	Transition temperatures (°C) ^b	References
65[8,4]a	COO	CF ₃	—	8	4	Cr 127 (SmC 108) SmA 150 I	(2016RA102343)
65[8,6]a	COO	CF ₃	—	8	6	Cr 124 (SmC 116) SmA 149 I	(2016RA102343)
65[10,4]a	COO	CF ₃	—	10	4	Cr 144 (SmC 137) SmA 183 I	(2016RA102343)
65[6,6]b	COO	Thienyl	—	6	6	Cr 107 SmA 197 I	(2016RA102343)
65[8,4]b	COO	Thienyl	—	8	4	Cr 129 SmA 245 I dec	(2016RA102343)
65[10,4]b	COO	Thienyl	—	10	4	Cr 136 SmA ~220 I dec	(2016RA102343)
65[6,6]c	COO	Ph	—	6	6	Cr 135 SmA 183 I	(2016RA102343)
65[8,6]c	COO	Ph	—	8	6	Cr 151 SmA 219 I	(2018LC1366)
65[6,6]d	COO	3-FC ₆ H ₄	—	6	6	Cr 147 SmA 192 I	(2016RA102343)
66[10]	COO	Ph	—	—	10	Cr 126 (SmA 125) I	(2018LC1366)
66[12]	COO	Ph	—	—	12	Cr 120 (SmA 104) I	(2018LC1366)
66[14]	COO	Ph	—	—	14	Cr 117 (SmA 88) I	(2018LC1366)
66[16]	COO	Ph	—	—	16	Cr 113 I	(2018LC1366)
67[6,6]	COO	Ph	—	6	6	Cr 92 (SmC 62) SmA 130 I	(2018LC1366)
67[8,6]	COO	Ph	—	8	6	Cr 116 (SmC 94) SmA 184 I	(2018LC1366)
68[8]c	COO	CF ₃	CN	—	8	Cr 106 N 133 I	(2017LC1093)

Continued

Table 10 Transition temperatures (°C) of bent-core derivatives **62[n]–71[16]**^a—cont'd

Compound	L	Y	X	m	n	Transition temperatures (°C) ^b	References
68[10]c	COO	CF ₃	CN	—	10	Cr 127 (N 116) I	(2017LC1093)
68[12]a	COO	CF ₃	CH ₃	—	12	Cr 138 I	(2017LC1093)
68[12]b	COO	CF ₃	CF ₃	—	12	Cr 129 I	(2017LC1093)
68[12]c	COO	CF ₃	CN	—	12	Cr 123 (N 102) I	(2017LC1093)
68[14]a	COO	CF ₃	CH ₃	—	14	Cr 128 I	(2017LC1093)
68[16]a	COO	CF ₃	CH ₃	—	16	Cr 121 I	(2017LC1093)
69[12]c	N=N	CF ₃	CN	—	12	Cr 152 (N 88) I	(2017LC1093)
70[12]c	—	CF ₃	CN	—	12	Cr 116 I	(2017LC1093)
71[16]	COO	Ph	—	—	16	Cr 198 I dec	(2015LC982)

^aFor structures, see Fig. 29.

^bCr: crystal, Sm: smectic, N: nematic, Tet_{3D}: tetragonal 3D, I, I': isotropic.

3.2.3 Extended half-disc derivatives of the 6-oxoverdazyl

Replacement of both terminal alkyl chains in bent-core derivatives **62**[*n*] with wedge-shaped groups leads to extended half-disc derivatives **78** [12]–**81**[12] (Fig. 32) with the half-disc architecture (2017ARK345). Unfortunately, none of them exhibits mesogenic behavior. They were obtained using intermediates **72** and **73**.

3.2.4 Bent-core diradical derivatives of the 6-oxoverdazyl

In an effort investigate magnetic behavior of liquid crystalline phases of high-spin compounds, the bent-core derivative **82** (Fig. 33) was obtained by acylation of a bisphenol derived from its *O*-benzyl protected form **83** (2019PC2). Synthesis of **83** follows the general outline of the Milcent method as shown in Scheme 7. The overall yield for the four-step synthesis of **83** is about 10% with the most critical step being the preparation of the bistetrazane **84**.

Analysis demonstrated that compound **82** does not exhibit liquid crystalline behavior (2019PC2).

Liquid crystalline properties of 6-oxoverdazyl derivatives were reviewed recently (2017ARK345).

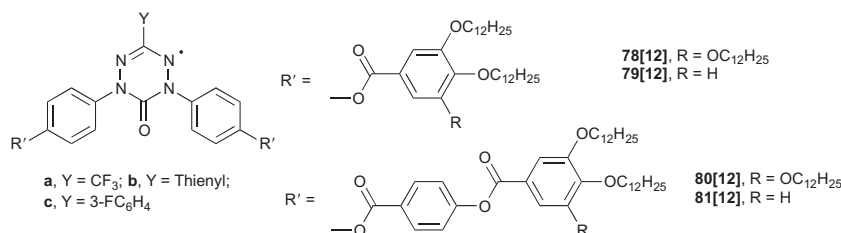


Fig. 32 Structure of half-disc-shaped 6-oxoverdazyl derivatives **78**[12]–**81**[12].

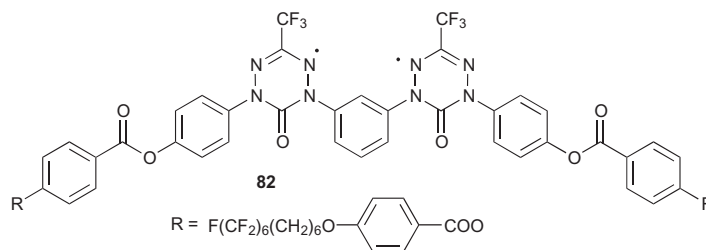
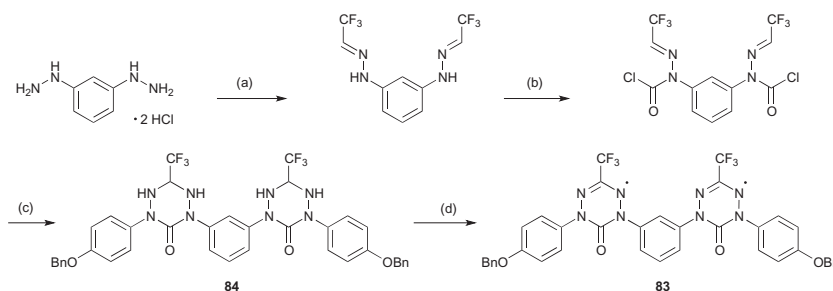


Fig. 33 Bent-core derivative **82**.



Scheme 7 Synthesis of diradical **83**. *Reagents and conditions:* (a) $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, molecular sieves $4\text{ \AA}$, MeOH, 75°C (sealed tube), overnight; (b) $\text{CO}(\text{OCCl}_3)_2$, pyridine, CH_2Cl_2 , rt, 2 d; (c) 4-benzyloxyphenylhydrazine $\cdot\text{HCl}$, Et_3N , EtOH, 60°C , 24 h; and (d) NaIO_4 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+\text{Br}^-$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, rt, 2.5 d.

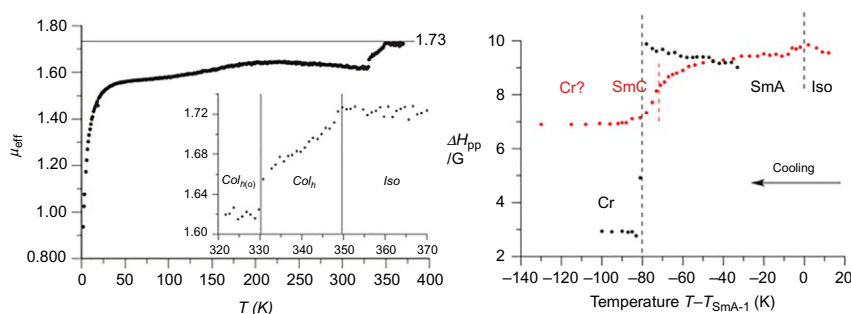


Fig. 34 (Left) Effective magnetic moment (μ_{eff}) for **61[8,10*]h** as a function of temperature obtained on cooling at 0.02 T (2014LC1653). (Right) EPR line width (ΔH_{pp}) as a function of shifted temperature recorded for neat **65[6,6]c** (black) and **67[6,6]** (red) on cooling in a temperature range of $150 \rightarrow 0^\circ\text{C}$ (2018LC1366). Reproduced by permission of Taylor & Francis.

3.3 Other properties of liquid crystalline derivatives of 6-oxoverdazyl

3.3.1 Magnetic properties

Variable temperature magnetization studies of verdazyl mesogens revealed weak intermolecular spin–spin interactions. In most cases nearly ideal paramagnetic behavior in solid and liquid phases with increasing antiferromagnetic interactions at lower temperatures was observed, as in, e.g., **61[8]a**, **61[8]b**, **61[10]d**, **62[16]a** (2014JA14658, 2014JMCC319, 2014LC385). In the case of chiral derivative **61[8,10*]h** an increase in antiferromagnetic interactions was observed upon transition from the isotropic to columnar hexagonal (Col_h) phase and subsequently to the more organized $\text{Col}_{h(o)}$ phase, as shown in Fig. 34 (2014LC1653). Also a decrease in magnetization by about 5% was observed upon $\text{I}-\text{Col}_{h(o)}$ transition in **61[8,10*]h** and **61[8]b** (2012CC7064).

Investigation of magnetic properties of neat bent-core mesogens **65[8,6]a**, **65[6,6]c**, and **67[6,6]** with EPR spectroscopy revealed narrowing of the peak width (ΔH_{pp}) with decreasing temperature for **67[6,6]** in the SmA

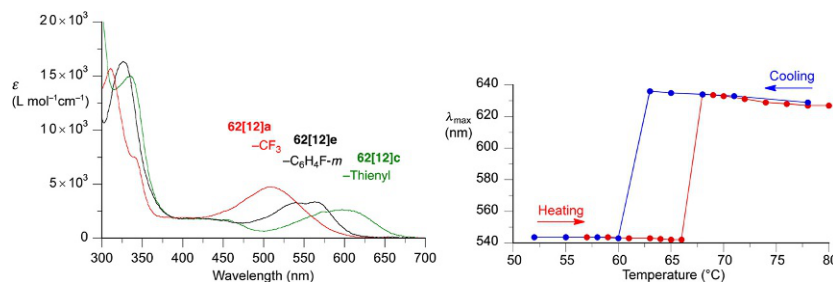


Fig. 35 (Left) Visible region of electronic absorption spectra for **62[12]a** (red line), **62[12]e** (black) and **62[12]c** (green) in CH_2Cl_2 at room temperature (2015RA33328). (Right) Low energy absorption band maximum (λ_{max}) of **61[8,10*]h** vs temperature upon heating (red) and cooling (blue) (2014LC1653). Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry and Taylor & Francis.

phase and then in the SmC phase (Fig. 34) (2018LC1366). Different behavior was observed for the isomeric derivative **65[6,6]c**, in which after broadening of the signal in the SmA phase the EPR signal abruptly sharpens (Fig. 34), which is similar to findings for **65[8,6]a** (2016RA102343).

3.3.2 Electronic absorption spectroscopy

Electronic absorption spectra were obtained in solutions for several disc-shaped (**61[8]a** (2012JA2465), **61[8]b** (2012CC7064), **61[10]c** and **61[10]f** (2014JMCC319), and **61[8,10*]h** (2014LC1653)) and bent-core derivatives (**62[12]a–62[12]f** (2015RA33328) and **71[16]** (2015LC982)) demonstrated typical broad absorption bands in the visible range with the position of the maximum of absorption depending on the C(3) substituent. For instance, thienyl derivative **62[12]c** is green (λ_{max} 584 nm), the 3-fluorophenyl **62[12]e** is purple (λ_{max} 550 nm), and trifluoromethyl group **62[12]a** is deep pink (λ_{max} 547 nm), as shown in Fig. 35 (2015RA33328, 2016RA102343). Disc-shaped derivatives **61[n]b** exhibit pronounced thermochromism in the solid state and change of color from dark green (λ_{max} 630 nm) to red (λ_{max} 552 nm) upon transition from the isotropic to columnar phase (2012CC7064). This effect appears only for alkoxy **61[n]b** and chiral **61[8,10*]** derivatives (2014LC1653), while the mixed series **61[10]c–61[10]f** exhibits only modest bathochromic shifts (2014JMCC319).

3.3.3 Semiconductive properties

Transport of photo-induced charges in liquid crystalline phases was investigated by the time-of-flight (TOF) methods for several derivatives. Results for **61[8]a**, **61[8]b**, and **61[10]d** derivatives demonstrated weak photocurrent (about $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) (2014JMCC319) and the hole mobility in a range $1.5\text{--}3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in columnar phases (2012CC7064,

2012JA2465). These results are comparable with those for closed-shell dis-cotic compounds. On the other hand, bent-core derivative **62**[16]a exhibits ambipolar charge mobility in a similar range (2014JA14658).

4. Liquid crystalline derivatives of the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radical (F and G)

1,3-Diphenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (**85**, Fig. 36), discovered in 1968 and called the Blatter radical (1968TL2701), is the first member of a class of exceptionally stable benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radicals. Initial attention to **85** and its derivatives was modest, but since about a decade ago, interest in these derivatives has been rapidly increasing. Owing to its robustness, open-shell structure, reversible redox processes, narrow electrochemical window (about 1.2 V) (2014JOC314), and broad absorption in the visible range (2017NJC8604), benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl is an attractive building block for advanced functional materials, including liquid crystals, with an unusual combination of properties. Such materials are of particular interest in the context of molecular magnetic materials (2014IC33, 2015CEJ15843, 2016JA9421), spintronics (2008CEJ11385), molecular electronics, energy storage, polymers (2014PI674), medicinal chemistry (2004JA7865, 2005OBC2167), and photovoltaics. Several years ago Kaszyński began investigation of liquid crystalline derivatives of the benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl, which are the main focus of this section.

4.1 Fundamental properties of the benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl

1,4-Dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl is an 11- π electron heteroaromatic radical isoelectronic with the naphthalene radical anion. The general feature of all known to date benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radicals is the presence of an aryl or hetaryl substituent at the N(1) position. Although the substituent is

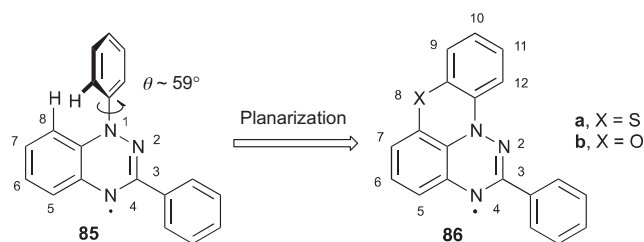


Fig. 36 Structures and numbering systems for the Blatter radical **85** and its planar analog **86**.

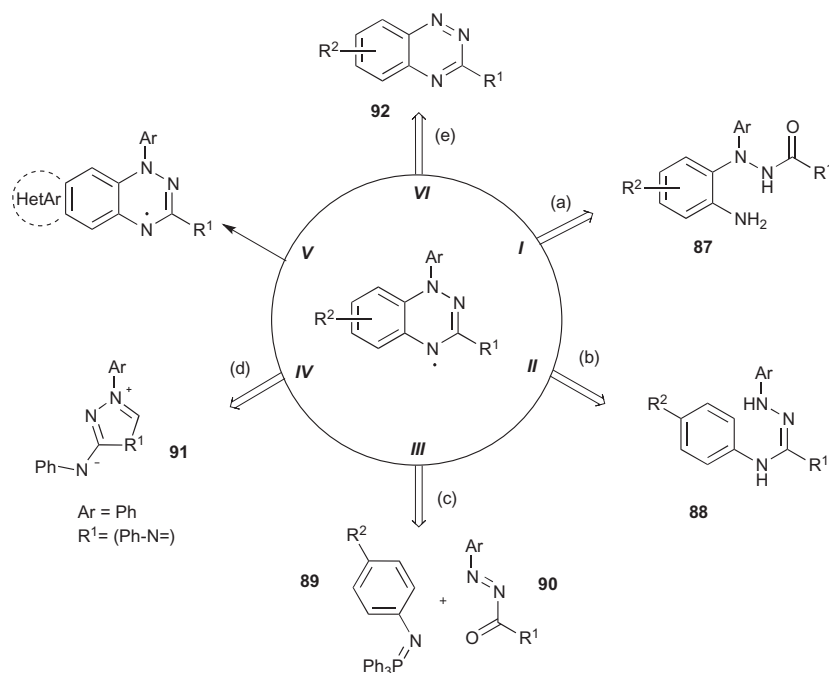
directly connected to the high-spin density center, spin delocalization from N(1) to the aryl is limited mainly by poor overlap of the π systems caused by steric interactions between C(8)—H and C(*ortho*)—H (Fig. 36) (2018CEJ1317). Consequently, less than 10% of the spin density is delocalized into the N(1)—Ph in the Blatter radical **85**, according to EPR spectroscopy (1980CB1205, 1994CPL569) and quantum-chemical calculations (2016AGE11149).

Planarization of the Blatter radical and expansion of the spin delocalization was accomplished recently by connecting the C(8) and C(*ortho*) positions with a chalcogen, such as sulfur and oxygen atoms (Fig. 36) (2016AGE11149). Data analysis revealed that planarization of the Blatter radical indeed enriched the N(1)—phenyl ring in **86** with additional 7.9% and 9.1% of spin density for sulfur and oxygen linking atoms, respectively, relative to radical **85** (2016AGE11149). Radical **86** is particularly suitable as a structural element of liquid crystalline radicals due to its high anisometry.

One of the key interests in benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yls relates to their magnetic properties in the solid state as a function of molecular and crystal structures. This area of studies was initiated by Neugebauer (1988MRC595, 1994CPL569) and more recently exploited by Koutentis and Rawson (2011JOC2798, 2014JA11906) and others (2018CEJ1317, 2018NJC9949). Their work provided fundamental knowledge about magnetostructural correlations and intermolecular spin-spin interactions in the solid state.

4.2 Synthesis of benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl derivatives

Continuously increasing interest in and demand for functional derivatives of the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl resulted in a rapid progress in the chemistry of this heterocyclic system over the past decade. Thus, two original strategies involving either reductive cyclocondensation of arylhydrazides **87** (method I, Scheme 8) (2014JOC314) or oxidative 6- π electrocyclization of amidrazones **88** (method II) (2010S2075) were optimized and further developed by Koutentis. Both synthetic methods have some limitations due to reactivity, often low yields and inaccessibility of some arylhydrazines requisite for amidrazones **88**. More recently, an aza-Wittig reaction of *N*-aryliminophosphoranes **89** with aryldiazenes **90** (method III) (2017JOC7564) has been developed, and formation of a benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl radical was also observed in spontaneous hydrolysis of a bench stable carbene **91** in wet acetonitrile (method IV) (2017NC1). Other methods have been developed for postcyclization ring substitution (method V) (2011OBC3122, 2013CC8662, 2014CL1236).



Scheme 8 Synthetic strategies for the preparation of 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radicals. *Reagents and conditions:* (a) (1) EtOH, heat and (2) KOH/EtOH; (b) DBU, air, Pd/C; (c) Ph₂O, heat; (d) wet MeCN, air; and (e) (1) ArLi and (2) air.

A simple, one-pot method for the preparation of 1-aryl-3-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radicals by addition of an aryllithium reagent to the readily available benzo[e][1,2,4]triazine **92** was recently demonstrated (method **VI**, Scheme 8) (2016OL916). This method allows insertion of a variety of aryl substituents to the N(1) position and depends on selective azaphilic addition of in situ generated aryllithium to benzo[e][1,2,4]triazine with good overall yields. This is a method of choice for the preparation of liquid crystalline derivatives of the benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl.

The exceptional stability of benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl radicals permits a number of classical functional group transformations in the presence of the unpaired spin (Fig. 37) (2014JOC7294). Of particular note are Pd-catalyzed C—C coupling reactions, such as Suzuki, Negishi, and Sonogashira (2014CL1236, 2014JOC7294), which were not successful for some 6-oxoverdazyl derivatives. Another difference between the two heterocyclic radicals is the O-alkylation of phenols, which is successful in the case of the benzo[e][1,2,4]triazin-4-yls. Important for the preparation of liquid

crystals is access to the phenol functionality in benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl derivatives and efficient Pd(0) catalyzed C—C crosscoupling reactions. The former are conveniently obtained either through debenzoylation under reductive conditions (H_2/Pd) or hydrolysis of benzoate esters (Fig. 37).

4.3 Liquid crystalline derivatives

The substitution pattern available in the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl system is similar to that in the 6-oxoverdazyl and is best suited for disc-shaped and bent-core derivatives. So far, only three of several possible molecular architectures conducive to the formation of liquid crystalline phases have been realized experimentally. Thus, substitution of the heterocycle core in positions N(1), C(3), and C(6) with three wedge-shaped groups, such as 3,4,5-trialkoxyphenyl, gives rise to disc-like molecules (Fig. 38). With only two such groups and a small third substituent, half-discs are obtained. Substitution of two rod-like fragments onto the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl core leads to bent-core molecules. There are three possible isomers for half-

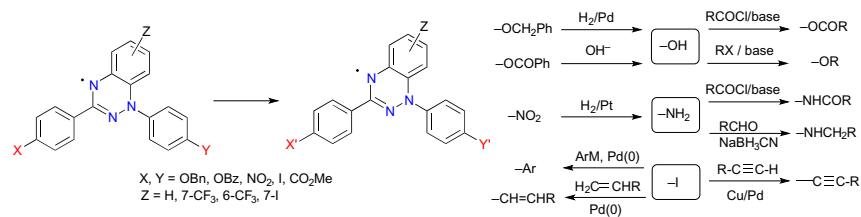


Fig. 37 Functional group transformations ($X \rightarrow X'$ and $Y \rightarrow Y'$) in derivatives of the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl radical (2014JOC7294). Reproduced with permission of the American Chemical Society.

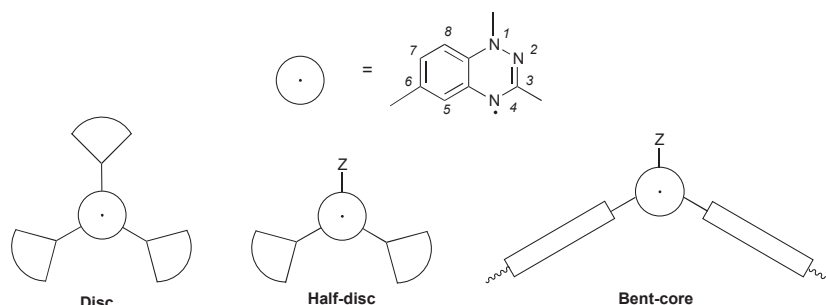


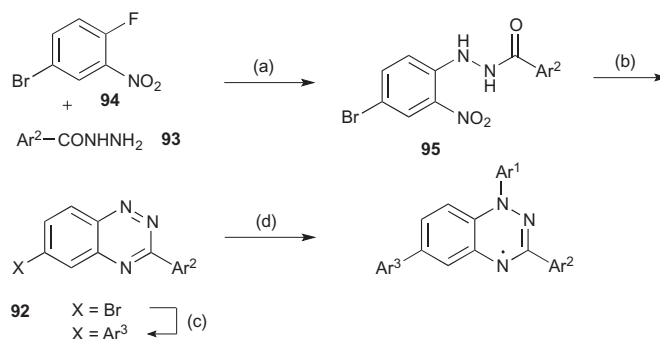
Fig. 38 Molecular design of mesogenic derivatives of the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl. Z is a small substituent.

discs and bent-cores in which the mesogenicity-promoting substituents can be in positions N(1) and C(3), N(1) and C(6), and C(3) and C(6).

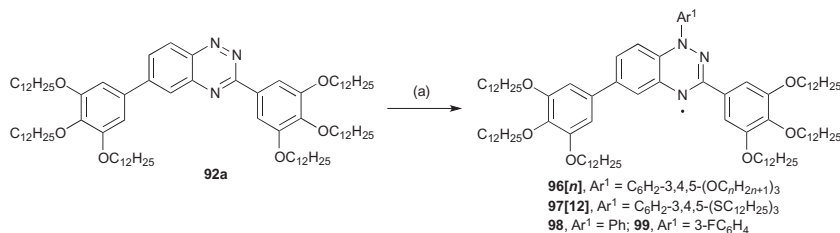
Synthesis of all known to date liquid crystalline derivatives of the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl involves azaphilic addition of aryllithium to appropriately functionalized benzo[*e*][1,2,4]triazines **92**. The latter are typically obtained in good yields from benzhydrazides **93** and appropriate 2-fluoronitrobenzene, such as **94**, as shown in Scheme 9 (2016JA9421, 2018JMCC3079, 2019CPC636, 2019JML1054). The first step involves nucleophilic N-arylation to form a hydrazide **95**, a one-pot reduction of the nitro group and acid-induced cyclization to a triazine **92**, and finally an efficient Suzuki–Miyaura crosscoupling reaction. The choice of the substituents Ar is dictated by the desired molecular architecture.

4.3.1 Disc-like derivatives

The first series of disc-shaped derivatives of the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl **96[n]** and **97[12]** and half-discs **98** and **99** were obtained by addition of ArLi to benzo[*e*][1,2,4]triazine **92a** (Scheme 10). The latter was obtained as



Scheme 9 A general method for preparation of benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl mesogens. *Reagents and conditions:* (a) DMSO, 80°C, 6 h; (b) (1) AcOH, Sn, 2 h, rt, (2) 0.5 h, 115°C, (3) CH₂Cl₂/MeOH, NaIO₄, 1 h, rt; (c) THF/H₂O, K₂CO₃, boronic acid Ar³-B(OH)₂, Pd(PPh₃)₄, reflux, 24 h; and (d) (1) THF, Ar¹-Li, 1.5 h, −5°C and (2) air, overnight, rt.



Scheme 10 Preparation of discotic mesogens **96[n]**–**99**. *Reagents and conditions:* (a) (1) THF, Ar¹-Li, 1.5 h, −5°C and (2) air, overnight, rt.

shown in [Scheme 9](#) using the appropriate benzhydrazide, $\text{Ar}^2\text{CONHNH}_2$ (**93**), and boronic acid $\text{Ar}^3\text{B}(\text{OH})_2$.

All compounds **96[n]**–**99** exhibit a columnar hexagonal phase (Col_h) with the Col_h –I transition temperatures below 80°C ([Table 11](#)). An example of thermal analysis and characteristic optical textures of a Col_h phase are shown in [Fig. 39](#).

Table 11 Transition temperatures for discotic mesogens **96[n]**–**101**^a

Compound	Ar	Transition temperatures ($^\circ\text{C}$) ^b	References
96[1]	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OCH}_3)_3$	Cr 64 Col_h 93 I	(2019CPC636)
96[2]	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OC}_2\text{H}_5)_3$	Cr 69 Col_h 76 I	(2019CPC636)
96[4]	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OC}_4\text{H}_9)_3$	Cr 60 (Col_h 50) I	(2019CPC636)
96[6]	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OC}_6\text{H}_{13})_3$	Cr 61 (Col_h 52) I	(2019CPC636)
96[8]	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OC}_8\text{H}_{17})_3$	Cr 57 Col_h 64 I	(2019CPC636)
96[10]	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OC}_{10}\text{H}_{21})_3$	Cr 64 Col_h 72 I	(2019CPC636)
96[12]	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OC}_{12}\text{H}_{25})_3$	Cr 67 Col_h 75 I	(2016JA9421) (2019CPC636)
97[12]	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(SC}_{12}\text{H}_{25})_3$	Cr 49 Col_h 64 I	(2016JA9421)
98	Ph	Cr 46 Col_h 73 I	(2016JA9421) (2019CPC636)
99	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-F}$	Cr 47 Col_h 69 I	(2016JA9421)
100	—	Cr 69 (Col_h 38) I	(2019JML1054)
101	—	Cr 73 I	(2019JML1054)

^aFor structures, see [Schemes 10](#) and [11](#).

^bCr: crystal, Col_h : columnar hexagonal, I: isotropic.

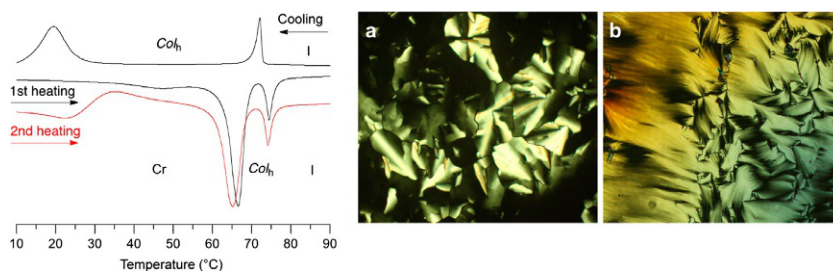


Fig. 39 A DSC trace (*left*) and optical textures of a Col_h phase (*right*) with cover glass (A) and without top cover glass (B) for **96[12]** (2016JA9421). Reproduced with permission of the American Chemical Society.

Using different lengths of the alkyl chain in the Ar^1 substituent, the molecular shape in series **96**[n] was gradually changed from half-disc geometry in **96**[1] to full disc in **96**[12]. Analysis of the DSC data showed destabilization of the liquid crystalline phase for the intermediate homologs presumably due to shape frustration (Fig. 40) (2019CPC636).

To investigate the effect of substitution site on mesogenic behavior, two isomers of the N(1)-Ph derivative, **98**, compounds **100** and **101** (Scheme 11) were prepared from benzo[e][1,2,4]triazines **92b** and **92c**, respectively.

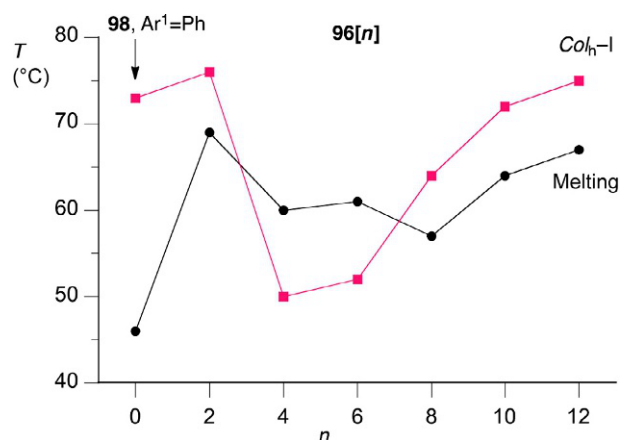
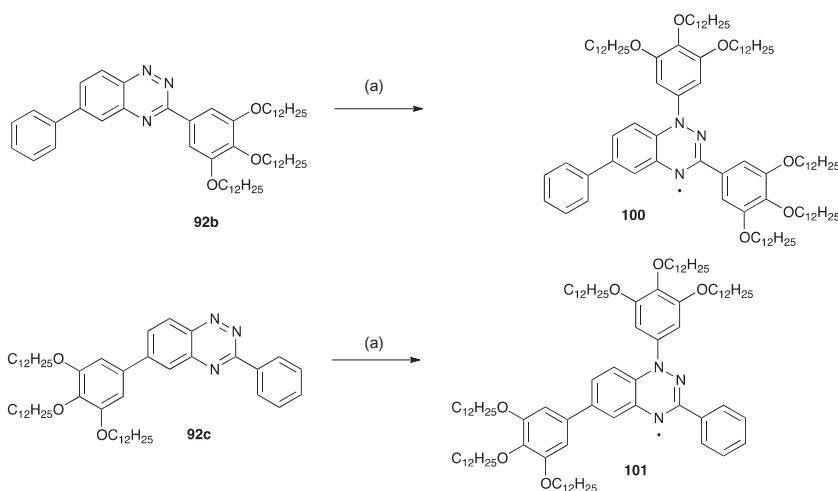


Fig. 40 Phase diagram for homologous series **96**[n].



Scheme 11 Synthesis of discotic mesogens **100** and **101**. Reagents and conditions: (a) (1) THF, 3,4,5-($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$ and (2) air, overnight, rt.

Thermal and optical analyses demonstrated that only the N(1)–Ph derivative **98** exhibited enantiotropic mesomorphic behavior (2019JML1054). The C(6)–Ph isomer **100** displayed a monotropic transition at significantly lower temperatures, while the C(3)–Ph derivative **101** in which the Ph is nearly coplanar with the heterocycle ring, does not show any mesomorphic behavior. Binary mixture analysis permitted correlation of virtual isotropic transition temperatures with conformational effects at the Ar–heterocycle junction.

4.3.2 Bent-core derivatives

Substitution of the 1-phenylbenzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl core with two rod-like fragments (arms) at the C(3) and C(6) positions, leads to bent-core derivatives **102**[12]–**104**[*m,n*] (Fig. 41) (2018JMCC3079). Their synthesis involves azaphilic addition of phenyllithium to the benzo[*e*][1,2,4]triazine **92d**, deprotection of the second phenol functionality in the resulting radical **105** followed by acylation with appropriate benzoic acid (Scheme 12). The preparation of the unsymmetric derivative **104**[4,6][*m,n*] was accomplished by first acylation of **105** with benzoic acid containing a partially fluorinated alkyl chain, then deprotection of the second phenolic functionality in the resulting **106** under reductive conditions (H₂/Pd) followed by acylation

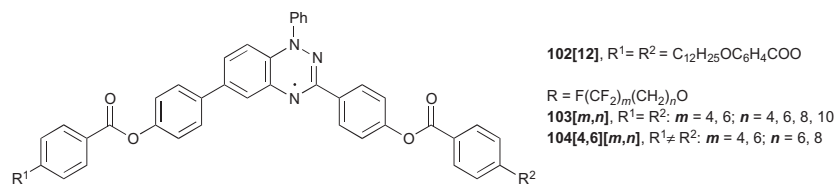
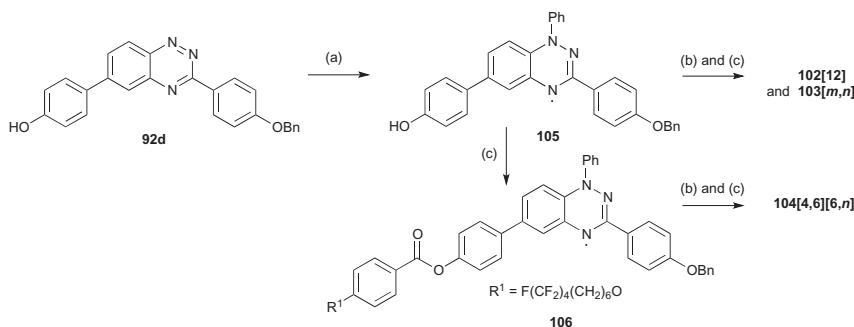


Fig. 41 Bent-core derivative of 1-phenylbenzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl.



Scheme 12 Synthesis of bent-core derivatives **102**[12]–**104**[*m,n*]. Reagents and conditions: (a) (1) C₆H₅Li, THF and (2) air; ~50% yield; (b) (1) Pd/C, H₂ 50 psi, 16 h and (2) air, 20 min, quantitative yield; and (c) acid chloride, DMAP, CH₂Cl₂, rt, 2 h, ~50% yield.

with the second benzoic acid (Scheme 12). Synthesis of the requisite benzo [*e*][1,2,4]triazine **92d** follows the general outline shown in Scheme 9.

Analysis of the resulting derivatives demonstrated that substitution of the central core with the 4-dodecyloxybenzyloxy group in **102**[12] does not lead to mesogenic properties. Only a rare monotropic isotropic–isotropic (I–I′) transition was observed (Table 12). Partial fluorination of the alkyl chain did result in the formation of a SmA phase in **103**[*m,n*] and **104**[4,6][6,*n*], but only for those derivatives with at least six CF₂ units in each terminal tail (Fig. 42). The SmA–I transition temperatures are in a range of

Table 12 Transition temperatures for bent-core derivatives **102**[12]–**104**[4,6][6,*n*] (2018JMCC3079)^a

Compound	Transition temperatures (°C) ^b
102 [12]	Cr 135 (I′ 129) I
103 [6,4]	Cr 134 SmA 178 I
103 [6,6]	Cr 111 SmA 174 I
103 [6,8]	Cr 104 SmA 164 I
103 [6,10]	Cr 109 SmA 158 I
103 [4,6]	Cr 113 I
103 [4,8]	Cr 103 I
104 [4,6][6,6]	Cr 112 SmA 127 I
104 [4,6][6,6]	Cr 110 SmA 116 I

^aFor structures, see Fig. 41.

^bCr: crystal, SmA: smectic A, I and I′: isotropic.

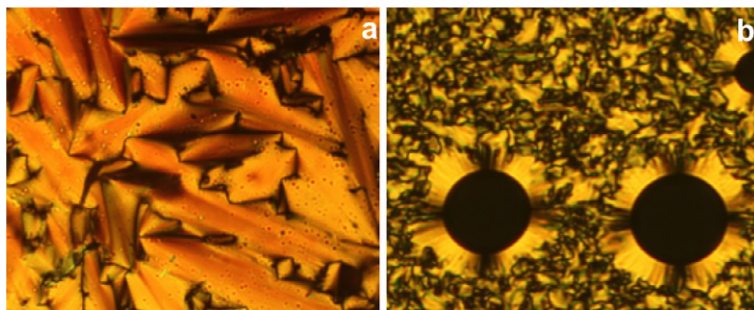


Fig. 42 Optical textures for (A) **103**[6,6] (SmA) and (B) **104**[4,6][6,8] (SmA) (2018JMCC3079). Reproduced with permission of The Royal Society of Chemistry.

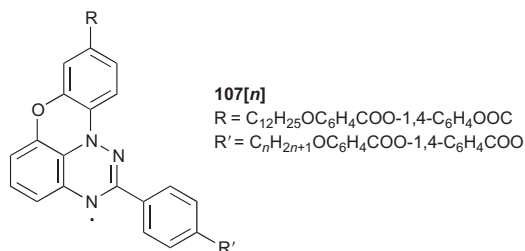


Fig. 43 Bent-core derivative **107[n]**.

150–180°C for symmetric substituted series **103[m,n]** and below 130°C for **104[4,6][6,n]** (Table 12).

Recent synthetic advances in the chemistry of the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl system (2016AGE11149) permitted the preparation of series **107[n]** of bent-core derivatives of the planar Blatter radical **G** (Fig. 43) (2019PC3). Preliminary investigation demonstrates the formation of a smectic phase with the clearing temperatures about 160°C.

4.4 Other properties of liquid crystalline derivatives of benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl

4.4.1 Magnetic properties

Magnetic susceptibility (χ_p) measurements of discotic derivatives of **96[n]**–**99** revealed significant and diverse intermolecular spin communication in both liquid crystalline and crystalline phases, and noticeable changes in magnetic interactions upon phase transition (2016JA9421, 2019CPC636) (Fig. 44). Analysis of magnetic data demonstrated that half-discs **98** and **99** exhibit strong antiferromagnetic exchange interactions, while full discs **96[12]** and **97[12]** behave as paramagnets at high temperatures with ferromagnetic exchange interactions observed at low temperatures for **96[12]** (Fig. 44). A detailed analysis of the homologous series **96[n]** revealed a gradual change of the type of magnetic interactions with the increasing strength of ferromagnetic exchange interactions starting with homolog **96[6]** (2019CPC636). These findings suggest that type of interaction in crystalline phase of the material can be controlled by molecular and supramolecular structures.

In contrast to discotic benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl radicals, magnetic measurement for smectic bent-core mesogen **104[4,6][6,8]** demonstrated a nearly ideal paramagnetic character with only weakly interacting spins in both fluid and rigid phases (2018JMCC3079) (Fig. 44). Such weak spin–spin interactions indicate isolation of the paramagnetic cores, which is

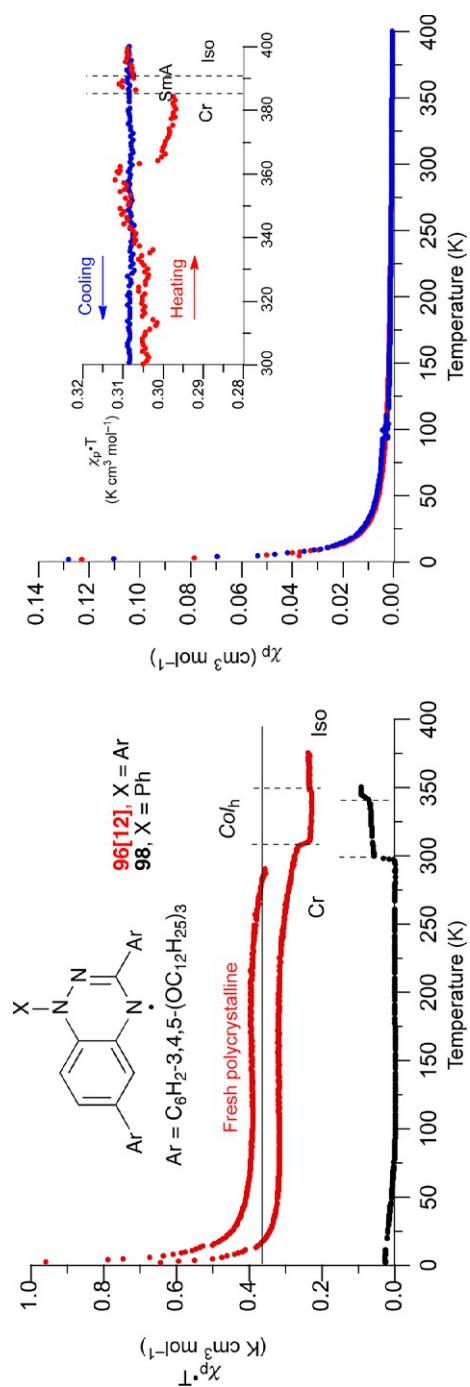


Fig. 44 (Left) $\chi_p T(T)$ plots for **96[12]** (red) and **98** (black) ([2016JA9421](#)). (Right) $\chi_p(T)$ plot for bent-core mesogen **104[4,6][6,8]** ([2018JMCC3079](#)). Reproduced with permission of The American Chemical Society and The Royal Society of Chemistry.

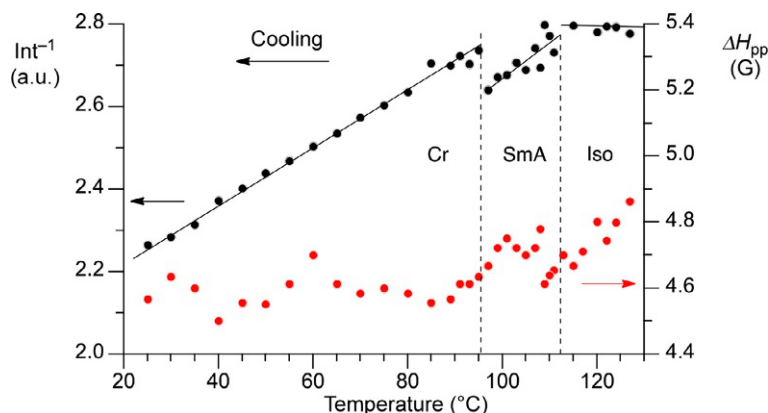


Fig. 45 EPR line width (ΔH_{pp} , red) and reciprocal signal intensity (Int^{-1} , black) and as a function of temperature recorded for neat **104[4,6][6,8]** (2018JMCC3079). Reproduced with permission of The Royal Society of Chemistry.

presumably caused by steric requirements of the voluminous N(1)–Ph substituent effectively obscuring the π – π contact of the heterocyclic cores.

Variable temperature EPR spectroscopy analysis performed for neat **104[4,6][6,8]** demonstrated that the width of the signal (ΔH_{pp}) has only small temperature dependence indicating poor spin–spin communication (Fig. 45, red line). The g -value is essentially constant ($g = 2.0043$) in this temperature range. Analysis of EPR signal intensity (Int), which is proportional to paramagnetic susceptibility χ_p , shows essentially a linear $\text{Int}^{-1}(T)$ plot in each phase range with clear changes between phases (Fig. 45, black line). The clearest linear behavior is obtained for the rigid phase below the SmA phase (2018JMCC3079).

4.4.2 Electronic absorption spectroscopy

Substituents in the benzo[*e*][1,2,4]triazin-4-yl ring make a noticeable impact on the absorption spectra. For instance, the 3,4,5-tridodecyloxyphenyl substituents move the π – π^* transition of the Blatter radical **85** at 272 nm to lower energies ($\Delta E = 0.379$ eV) in **96[12]**, while absorption bands in the visible range gain intensity (a hyperchromic shift, Fig. 46) (2016JA9421). A larger effect and significant bathochromic shift are observed upon periannulation (planarization) of the Blatter radical (2016AGE11149).

4.4.3 Semiconductive properties

TOF measurements in compounds **96[12]** and **97** showed positive (hole) charge carriers mobility in partially homeotropically aligned samples in the

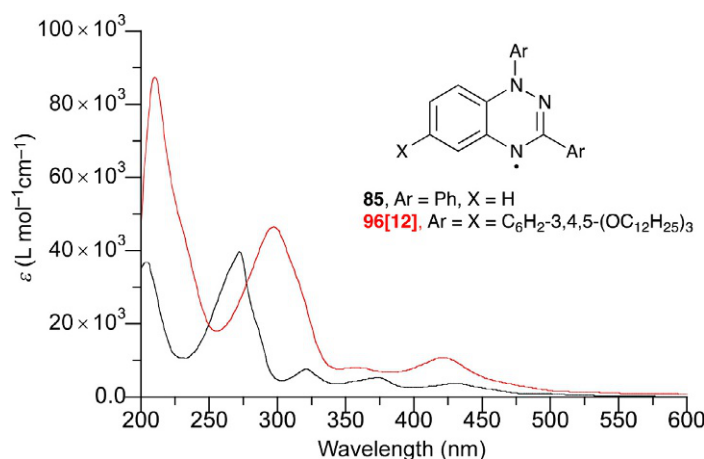


Fig. 46 UV–vis spectra for the Blatter radical **85** and discotic **96[12]**. Reproduced with permission of The American Chemical Society.

range of 1.4×10^{-3} and $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. In both cases, the mobility was essentially field independent and nearly constant in a temperature range of 70–50°C (2016JA9421).



5. Summary and outlook

During the past 15 years, three large classes of liquid crystalline radicals based on structurally diverse heterocyclic radicals **D**, **E**, and **F** have been developed and investigated in details. These radicals have been incorporated into rod-like, bent-core, and disc-like molecules, which exhibit calamitic (nematic, smectic A and C, and their chiral analogs, N^* , SmA^* , and SmC^*), columnar discotic (Col_h , $\text{Col}_{h(o)}$, $\text{Col}_{h(3D)}$, Col_{tp}), and tetragonal (Tet_{3D}) phases. In the course of these investigation, two new liquid crystalline phases have been discovered ($\text{Col}_{h(3D)}$ and Tet_{3D}) and rare and poorly understood phenomena, such as isotropic–isotropic transitions and reentrant phases, and magnetic cooperative behavior were observed. These liquid crystalline derivatives were investigated for their ferroelectric, electrooptical, photovoltaic, magnetic, and magneto-optical properties, and cooperative spin–spin interactions were observed in fluid and solid phases. Considering the relatively short period of time and a small number of research groups involved, these results are impressive, and demonstrate a great richness of properties and chemistry offered by these heterocyclic radicals in designing modern multifunctional materials.

In a broader context, the flexibility of the molecular design and chemistry driven by materials needs made the three radical systems **D–F** are much more successful than the previously investigated a large class of TEMPO (**B**) derivatives. From the structural point of view, radical **D** is best suited for rod-like derivatives, while **E**, **F**, and **G** are best incorporated into bent-core and disc-like molecular architectures.

A wealth of structure–properties relationships and synthetic methods that have been developed for liquid crystalline radicals derived from **D–F** during the past decade, make the field poised to the next challenge of multispin self-organizing materials in the context of molecular electronics and spintronics. Materials desired for these applications are those with organized columnar or lamellar structures and charge transport properties, which can be provided by judicious substitution of radicals **D–G**.

References

- (1960ZOB1631) O.L. Lebedev, S.N. Kazarnovskii, and Z. Obshch, *Khim*, **30**, 1631 (1960).
- (1963AGE155) R. Kuhn and H. Trischmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2**, 155 (1963).
- (1968TL2701) H.M. Blatter and H. Lukaszewski, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2701 (1968).
- (1971JA6555) D.F. Bowman, T. Gillan, and K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6555 (1971).
- (1972JA7049) E.F. Ullman, J.H. Osiecki, D.G.B. Boocock, and R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7049 (1972).
- (1974JCP2530) A. Capiomont, B. Chion, J. Lajzerowicz-Bonneteau, and H. Lemaire, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2530 (1974).
- (1975TL1469) M. Dvolaitzky, C. Taupin, and F. Poldy, *Tetrahedron Lett.*, **16**, 1469 (1975).
- (1976JA3052) J.F. Keana, T.D. Lee, and E.M. Bernard, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3052 (1976).
- (1976T1835) M. Dvolaitzky, J. Billard, and F. Poldy, *Tetrahedron*, **32**, 1835 (1976).
- (1980AGE724) F.A. Neugebauer and H. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 724 (1980).
- (1980CB1205) F.A. Neugebauer and I. Umminger, *Chem. Ber.*, **113**, 1205 (1980).
- (1983AGE320) F.A. Neugebauer and R. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 320 (1983).
- (1983CB3461) F.A. Neugebauer, H. Fischer, R. Siegel, and C. Krieger, *Chem. Ber.*, **116**, 3461 (1983).
- (1984MR456) A.A. Bothner-By, C. Gayathri, P.C.M. Van Zijl, and C. MacLean, *J. Magn. Reson.*, **56**, 456 (1984).
- (1988MRC595) F.A. Neugebauer and G. Rimmner, *Magn. Reson. Chem.*, **26**, 595 (1988).
- (1993EPJ1525) H. Tanaka, Y. Shibahara, T. Sato, and T. Ota, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1525 (1993).
- (1993JCS(P2)535) F.A. Neugebauer, H. Fischer, and C. Krieger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 535 (1993).

- (1994CPL569) K. Mukai, K. Inoue, N. Achiwa, J.B. Jamali, C. Krieger, and F.A. Neugebauer, *Chem. Phys. Lett.*, **224**, 569 (1994).
- (1994JHC319) R. Milcent, G. Barbier, S. Capelle, and J.-P. Catteau, *J. Heterocyclic Chem.*, **31**, 319 (1994).
- (1994MCP1017) J. Allgaier and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1017 (1994).
- (1996MI1) K. Griesar, Department of Chemistry, Technische Universität, Darmstadt 1996.
- (1998MRC46) C. Chachaty, C. Mathieu, A. Mercier, and P. Tordo, *Magn. Reson. Chem.*, **36**, 46 (1998).
- (1999JOC8893) C.L. Barr, P.A. Chase, R.G. Hicks, M.T. Lemaire, and C.L. Stevens, *J. Org. Chem.*, **64**, 8893 (1999).
- (1999MI2) P. Kaszyński, Liquid crystalline radicals: an emerging class of organic magnetic materials. In P.M. Lahti, editor: *Magnetic Properties of Organic Materials*, Marcel Dekker: New York: (1999), pp 305–324.
- (2001AM1719) S. Nakatsuji, *Adv. Mater.*, **13**, 1719 (2001).
- (2001MCLC33) S. Nakatsuji, M. Mizumoto, K. Kitamura, H. Akutsu, and J.-I. Yamada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 33 (2001).
- (2001MCLC149) M. Mizumoto, H. Ikemoto, H. Akutsu, J.-I. Yamada, and S. Nakatsuji, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **363**, 149 (2001).
- (2001TL6873) H. Ikemoto, H. Akutsu, J.-I. Yamada, and S. Nakatsuji, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6873 (2001).
- (2002EJO1912) S. Nakatsuji, M. Mizumoto, H. Ikemoto, H. Akutsu, and J.-I. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 1912 (2002).
- (2002ZN677) S. Greve, V. Vill, and W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch.*, **57b**, 677 (2002).
- (2003JOC1708) S. Nakatsuji, H. Ikemoto, H. Akutsu, J.-I. Yamada, and A. Mori, *J. Org. Chem.*, **68**, 1708 (2003).
- (2004AGE3677) N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimono, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, J. Yamauchi, and Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3677 (2004).
- (2004CL382) T. Amano, H. Akutsu, J.-I. Yamada, and S. Nakatsuji, *Chem. Lett.*, **33**, 382 (2004).
- (2004JA7865) S.S. Shinde, R.F. Anderson, M.P. Hay, S.A. Gamage, and W.A. Denny, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7865 (2004).
- (2005OBC2167) R.F. Anderson, S.S. Shinde, M.P. Hay, S.A. Gamage, and W.A. Denny, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 2167 (2005).
- (2005OBC4258) E.C. Pare, D.J.R. Brook, A. Brieger, M. Badik, and M. Schinke, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 4258 (2005).
- (2005OL1797) N. Ikuma, H. Tsue, N. Tsue, S. Shimono, Y. Uchida, K. Masaki, N. Matsuoka, and R. Tamura, *Org. Lett.*, **7**, 1797 (2005).
- (2005TL6701) H. Kinoshita, M. Hata, A.S. Achalkumar, C.V. Yelamaggad, H. Akutsu, J.-I. Yamada, and S. Nakatsuji, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 6701 (2005).
- (2006AM477) N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimono, Y. Uchida, K. Masaki, J. Yamauchi, Y. Aoki, and H. Nohira, *Adv. Mater.*, **18**, 477 (2006).
- (2006CHJC1754) M.-Y. Zheng and Z.-W. An, *Chin. J. Chem.*, **24**, 1754 (2006).
- (2006F119) N. Ikuma, R. Tamura, K. Masaki, Y. Uchida, S. Shimono, J. Yamauchi, Y. Aoki, and H. Nohira, *Ferroelectrics*, **343**, 119 (2006).
- (2006JPCB23683) Y. Noda, S. Shimono, M. Baba, J. Yamauchi, N. Ikuma, and R. Tamura, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23683 (2006).

- (2006JPO333) S. Nakatsuji, T. Amano, H. Akutsu, and J.-I. Yamada, *J. Phys. Org. Chem.*, **19**, 333 (2006).
- (2007JOC3510) J. Zienkiewicz, A. Fryszkowska, K. Zienkiewicz, F. Guo, P. Kaszynski, A. Januszko, and D. Jones, *J. Org. Chem.*, **72**, 3510 (2007).
- (2007LC19) M.J. Sienkowska, J.M. Farrar, and P. Kaszynski, *Liq. Cryst.*, **34**, 19 (2007).
- (2007MCLC213/[1251]) Y. Uchida, R. Tamura, N. Ikuma, S. Shimono, J. Yamauchi, Y. Aoki, and H. Nohira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **479**, 213 (2007)/[1251].
- (2007OL4837) J.B. Gilroy, S.D.J. McKinnon, B.D. Koivisto, and R.G. Hicks, *Org. Lett.*, **9**, 4837 (2007).
- (2008AMR251) Y. Noda, S. Shimono, M. Baba, J. Yamauchi, Y. Uchida, N. Ikuma, and R. Tamura, *Appl. Magn. Reson.*, **33**, 251 (2008).
- (2008C282) Y. Uchida, T. Uematsu, T. Nakayama, H. Takahashi, H. Tsue, K. Tanaka, and R. Tamura, *Chirality*, **20**, 282 (2008).
- (2008CEJ11385) I. Ciofini, C. Adamo, Y. Teki, F. Tuyèras, and P.P. Lainè, *Chem. A Eur. J.*, **14**, 11385 (2008).
- (2008F158) Y. Uchida, R. Tamura, N. Ikuma, J. Yamauchi, Y. Aoki, and H. Nohira, *Ferroelectrics*, **365**, 158 (2008).
- (2008JMC2872) R. Tamura, Y. Uchida, and N. Ikuma, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2872 (2008).
- (2008JMC3433) C.V. Yelamaggad, A.S. Achalkumar, D.S.S. Rao, M. Nobusawa, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji, *J. Mater. Chem.*, **18**, 3433 (2008).
- (2008MI3) R. Tamura, Organic functional materials containing nitroxide radical units. In G.I. Likhtenshtein, J. Yamauchi, S. Nakatsuji, A.I. Smirnov, and R. Tamura, editors: *Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany: (2008), pp 303–329.
- (2008PCCP1263) H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, T. Eguchi, and A. Tani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1263 (2008).
- (2009CCL549) M.Y. Zheng, Y.S. Wei, Z.W. An, and S. Wang, *Chin. Chem. Lett.*, **20**, 549 (2009).
- (2009JMC415) Y. Uchida, R. Tamura, N. Ikuma, S. Shimono, J. Yamauchi, Y. Shimbo, H. Takezoe, Y. Aoki, and H. Nohira, *J. Mater. Chem.*, **19**, 415 (2009).
- (2009MCLC108/[850]) N. Ikuma, Y. Uchida, R. Tamura, K. Suzuki, J. Yamauchi, Y. Aoki, and H. Nohira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **509**, 108 (2009)/[850].
- (2009MRC3) J.M. Rawson, C.S. Clarke, and D.W. Bruce, *Magn. Reson. Chem.*, **47**, 3 (2009).
- (2009P1950) Y. Masuda, M. Kuratsu, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Okada, *Polyhedron*, **28**, 1950 (2009).
- (2010JA9746) Y. Uchida, K. Suzuki, R. Tamura, N. Ikuma, S. Shimono, Y. Noda, and J. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9746 (2010).
- (2010MC445) J. Zakrzewski, *Monatsh. Chem.*, **141**, 445 (2010).
- (2010MI4) R.G. Hicks, Verdazyls and related radicals containing the hydrazyl [R₂N–NR] group. In R.G. Hicks, editor: *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, Wiley & Sons: (2010), pp 245–279.
- (2010S2075) P.A. Koutentis and D.L. Re, *Synthesis*, **12**, 2075 (2010).
- (2011JOC2798) C.P. Constantinides, P.A. Koutentis, H. Krassos, J.M. Rawson, and A.J. Tasiopoulos, *J. Org. Chem.*, **76**, 2798 (2011).

- (2011OBC3122) C.P. Constantinides, P.A. Koutentis, and G. Loizou, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 3122 (2011).
- (2012CC7064) A. Jankowiak, D. Pociecha, H. Monobe, J. Szczytko, and P. Kaszyński, *Chem. Commun.*, **48**, 7064 (2012).
- (2012JA2465) A. Jankowiak, D. Pociecha, J. Szczytko, H. Monobe, and P. Kaszyński, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2465 (2012).
- (2012JMC6799) K. Suzuki, Y. Uchida, R. Tamura, S. Shimono, and J. Yamauchi, *J. Mater. Chem.*, **22**, 6799 (2012).
- (2012JPCB9791) Y. Uchida, K. Suzuki, and R. Tamura, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 9791 (2012).
- (2012MCLC28) Z.W. An, M.Y. Zheng, Y.S. Wei, and J.L. Li, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **557**, 28 (2012).
- (2012MI5) R. Tamura, Y. Uchida, and K. Suzuki, Magnetic liquid crystals. In Q. Li, editor: *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*, John Wiley & Sons: Chichester: (2012), p 83.
- (2012MI6) R. Tamura, Y. Uchida, and K. Suzuki, Magnetic and electric properties of organic nitroxide radical liquid crystals and ionic liquids. In A. Kokorin, editor: *Nitroxides—Theory, Experiment and Applications*, InTech: (2012), pp 191–209.
- (2012TL6846) M. Bancarz and M.K. Georges, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 6846 (2012).
- (2013CC8662) C.P. Constantinides, E. Carter, D.M. Murphy, M. Manoli, G.M. Leitus, M. Bendikov, J.M. Rawson, and P.A. Koutentis, *Chem. Commun.*, **49**, 8662 (2013).
- (2013JOC7445) M. Jasiński, J.S. Gerding, A. Jankowiak, K. Gębicki, J. Romański, K. Jastrzębska, A. Sivaramamoorthy, K. Mason, D.H. Evans, M. Celeda, and P. Kaszyński, *J. Org. Chem.*, **78**, 7445 (2013).
- (2013PS418) A. Jankowiak, D. Pociecha, H. Monobe, J. Szczytko, Ż. Dębska, J. Romański, and P. Kaszyński, *Phosphorus Sulfur Silicon*, **188**, 418 (2013).
- (2013SMA4687) K. Suzuki, Y. Uchida, R. Tamura, Y. Noda, N. Ikuma, S. Shimono, and J. Yamauchi, *Soft Matter*, **9**, 4687 (2013).
- (2014CL1236) Y. Takahashi, Y. Miura, and N. Yoshioka, *Chem. Lett.*, **43**, 1236 (2014).
- (2014IC33) I.S. Morgan, A. Peuronen, M.M. Hänninen, R.W. Reed, R. Clérac, and H.M. Tuononen, *Inorg. Chem.*, **53**, 33 (2014).
- (2014JA11906) C.P. Constantinides, A.A. Berezin, G.A. Zissimou, M. Manoli, G.M. Leitus, M. Bendikov, M.R. Probert, J.M. Rawson, and P.A. Koutentis, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11906 (2014).
- (2014JA14658) M. Jasiński, D. Pociecha, H. Monobe, J. Szczytko, and P. Kaszyński, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14658 (2014).
- (2014JMCC319) A. Jankowiak, D. Pociecha, J. Szczytko, H. Monobe, and P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 319 (2014).
- (2014JOC314) A.A. Berezin, G. Zissimou, C.P. Constantinides, Y. Beldjoudi, J.M. Rawson, and P.A. Koutentis, *J. Org. Chem.*, **79**, 314 (2014).
- (2014JOC7294) A. Bodzioch, M. Zheng, P. Kaszyński, and G. Utecht, *J. Org. Chem.*, **79**, 7294 (2014).
- (2014LC385) A. Jankowiak, D. Pociecha, J. Szczytko, H. Monobe, and P. Kaszyński, *Liq. Cryst.*, **41**, 385 (2014).
- (2014LC1653) A. Jankowiak, D. Pociecha, J. Szczytko, and P. Kaszyński, *Liq. Cryst.*, **41**, 1653 (2014).

- (2014MI7) R. Stannarius, Diamagnetic properties of nematic liquid crystals. In J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H.F. Gleeson, and P. Raynes, editors: *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH: Weinheim: (2014), **Vol. 3**, p 211.
- (2014MI8) R. Tamura, Y. Uchida, and K. Suzuki, Magnetic properties of organic radical liquid crystals and metallomesogens. In J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H.F. Gleeson, and P. Raynes, editors: *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH: Weinheim: (2014), **Vol. 8**, p 837.
- (2014MI9) J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, and P. Raynes, *Handbook of Liquid Crystals*, 2nd ed. Wiley-VCH: Weinheim: (2014), **Vol. 2**.
- (2014PI674) M. Demetriou, A.A. Berezin, P.A. Koutentis, and T. Krasia-Christoforou, *Polym. Int.*, **63**, 674 (2014).
- (2015CC4712) D. Matuschek, S. Eusterwiemann, L. Stegemann, C. Doerenkamp, B. Wibbeling, C.G. Daniliuc, N.L. Doltsinis, C.A. Strassert, H. Eckert, and A. Studer, *Chem. Sci.*, **6**, 4712 (2015).
- (2015CEJ15843) I.S. Morgan, A. Mansikkamäki, G.A. Zissimou, P.A. Koutentis, M. Rouzières, R. Clérac, and H.M. Tuononen, *Chem. A Eur. J.*, **21**, 15843 (2015).
- (2015LC982) M. Jasiński, K. Gębicki, and P. Kaszyński, *Liq. Cryst.*, **42**, 982 (2015).
- (2015MCLC89) Y. Uchida, R. Tamura, K. Suzuki, H. Takahashi, Y. Aoki, and H. Nohira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **615**, 89 (2015).
- (2015MCLC174) T. Akita, Y. Uchida, and N. Nishiyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **613**, 174 (2015).
- (2015MI10) R. Tamura, Y. Uchida, and K. Suzuki, Observation of magnetoelectric effect in all-organic ferromagnetic and ferroelectric liquid crystals in an applied magnetic field. In R. Tamura and M. Miyata, editors: *Advances in Organic Crystal Chemistry: Comprehensive Reviews*, Springer: Japan, Tokyo: (2015), p 689. 2015.
- (2015RA33328) S. Ciastek, M. Jasinski, and P. Kaszynski, *RSC Adv.*, **5**, 33328 (2015).
- (2016AGE11149) P. Kaszyński, C.P. Constantinides, and V.G.J. Young, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 11149 (2016).
- (2016AHC173) C.P. Constantinides and P.A. Koutentis, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **119**, 173 (2016).
- (2016C172) S. Eusterwiemann, D. Matuschek, L. Stegemann, S. Klabunde, C. Doerenkamp, C.G. Daniliuc, N.L. Doltsinis, C.A. Strassert, H. Eckert, and A. Studer, *Chimia*, **70**, 172 (2016).
- (2016CC3935) K. Suzuki, Y. Takemoto, S. Takaoka, K. Taguchi, Y. Uchida, D.G. Mazhukin, I.A. Grigor'ev, and R. Tamura, *Chem. Commun.*, **52**, 3935 (2016).
- (2016CL910) T. Akita, Y. Uchida, and N. Nishiyama, *Chem. Lett.*, **45**, 910 (2016).
- (2016F97) T. Akita, Y. Uchida, D. Kiyohara, S. Nakagami, and N. Nishiyama, *Ferroelectrics*, **495**, 97 (2016).
- (2016JA9421) M. Jasiński, J. Szczytko, D. Pocięcha, H. Monobe, and P. Kaszyński, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9421 (2016).
- (2016JMCC11540) K. Bajžíková, M. Kohout, J. Tarábek, J. Svoboda, V. Novotná, J. Vejpravová, D. Pocięcha, and E. Gorecka, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 11540 (2016).
- (2016OL916) C.P. Constantinides, E. Obijalska, and P. Kaszyński, *Org. Lett.*, **18**, 916 (2016).

- (2016RA102343) S. Ciastek, P. Kaszyński, D. Pociecha, and M. Jasiński, *RSC Adv.*, **6**, 102343 (2016).
- (2017ARK345) P. Kaszyński, M. Jasiński, S. Ciastek, S. Kapuściński, and K. Gębicki, *Arxivoc*, **part ii**, 345 (2017).
- (2017EJOC1125) T.-N. Le, T. Trevisan, E. Lieu, and D.J.R. Brook, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 1125 (2017).
- (2017JMCC12457) T. Akita, D. Kiyohara, T. Yamazaki, Y. Uchida, and N. Nishiyama, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 12457 (2017).
- (2017JOC7564) A.C. Savva, S.I. Mirallai, G.A. Zissimou, A.A. Berezin, M. Demetriades, A. Kourtellaris, C.P. Constantinides, C. Nicolaides, T. Trypiniotis, and P.A. Koutentis, *J. Org. Chem.*, **82**, 7564 (2017).
- (2017LC1093) S. Kapuściński, A. Wojciechowska, K. Urbaniak, P. Kaszyński, and M. Jasiński, *Liq. Cryst.*, **44**, 1093 (2017).
- (2017MI11) R. Tamura, Unique ferromagnetic properties observed in all-organic radical liquid crystals. In K.J. Roberts, R. Docherty, and R. Tamura, editors: *Engineering Crystallography: From Molecule to Crystal to Functional Form*, Springer: Netherlands, Dordrecht: (2017), p 409.
- (2017NC1) J.A. Grant, Z. Lu, D.E. Tucker, B.M. Hockin, D.S. Yufit, M.A. Fox, R. Katak, V. Chechik, and A.C. O'Donoghue, *Nat. Commun.*, **8**, 1 (2017).
- (2017NJC8604) G. Karecla, P. Papagiorgis, N. Panagi, G.A. Zissimou, C.P. Constantinides, P.A. Koutentis, G. Itskos, and S.C. Hayes, *New J. Chem.*, **41**, 8604 (2017).
- (2017PCCP15681) S. Eusterwiemann, C. Doerenkamp, T. Dresselhaus, O. Janka, M. de Oliveira Jr, C.G. Daniliuc, H. Eckert, J. Neugebauer, R. Pöttgen, and A. Studer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 15681 (2017).
- (2017POL79) T. Akita, T. Yamazaki, Y. Uchida, and N. Nishiyama, *Polyhedron*, **136**, 79 (2017).
- (2018CEJ1317) A. Gardias, P. Kaszyński, E. Obijalska, D. Trzybiński, S. Domagała, K. Woźniak, and J. Szczytko, *Chem. A Eur. J.*, **24**, 1317 (2018).
- (2018CEJ17293) Y. Takemoto, E. Zaytseva, K. Suzuki, N. Yoshioka, Y. Takanishi, M. Funahashi, Y. Uchida, T. Akita, J. Park, S. Sato, S. Clevers, G. Coquerel, D.G. Mazhukin, S. Shimono, M. Sugiyama, H. Takahashi, J. Yamauchi, and R. Tamura, *Chem. A Eur. J.*, **24**, 17293 (2018).
- (2018CSR668) M.M. Haugland, J.E. Lovett, and E.A. Anderson, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 668 (2018).
- (2018DT4785) A.B. Solea, T. Wohlhauser, P. Abbasi, Y. Mongbanziana, A. Crochet, K.M. Fromm, G. Novitchi, C. Train, M. Pilkington, and O. Mamula, *Dalton Trans.*, **47**, 4785 (2018).
- (2018JMCC3079) S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pociecha, M. Jasiński, J. Szczytko, and P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 3079 (2018).
- (2018JPCB7409) S. Nakagami, T. Akita, D. Kiyohara, Y. Uchida, R. Tamura, and N. Nishiyama, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 7409 (2018).
- (2018LC1366) S. Ciastek-Iskrzycka, J. Gerding, P. Kaszyński, and D. Pociecha, *Liq. Cryst.*, **45**, 1366 (2018).
- (2018MOL371) S. Miyashiro, T. Ishii, Y. Miura, and N. Yoshioka, *Molecules*, **23**, 371 (2018).
- (2018NJC9949) Y. Takahashi, N. Tsuchiya, Y. Miura, and N. Yoshioka, *New J. Chem.*, **42**, 9949 (2018).

- (2019CPC636) M. Jasiński, K. Szymańska, A. Gardias, D. Pocięcha, H. Monobe, J. Szczytko, and P. Kaszyński, *ChemPhysChem*, **20**, 636 (2019).
- (2019JML1054) M. Jasiński, S. Kapuściński, and P. Kaszyński, *J. Mol. Liq.*, **277**, 1054 (2019).
- (2019PC2) S. Kapuscinski, P. Kaszyński, Unpublished results, (2019).
- (2019PC3) K. I. Shivakumar, D. Pocięcha, H. Monobe, J. Szczytko, P. Kaszyński, Unpublished results, (2019).

9. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW



WYDZIAŁ CHEMII

Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej

Prof. dr hab. inż. Piotr Kaszyński

Piotr.kaszynski@chemia.uni.lodz.pl

Łódź, 25.06.2019

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w procesie powstawania publikacji:

- D – 1 Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo-[e][1,2,4]triazin-4-yl, S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pocięcha, M. Jasiński, J. Szczytko, P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 3079-3088.
- D – 2 Stability of a columnar liquid crystalline phase in isomeric derivatives of the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl: Conformational effects in the core, M. Jasiński, S. Kapuściński, P. Kaszyński, *J. Mol. Liq.* **2019**, 277, 1054-1059.
- D – 3 Liquid crystalline derivatives of heterocyclic radicals, P. Kaszyński, S. Kapuściński, S. Ciastek-Iskrzycka, *Adv. Het. Chem.*, **2019**, 128, 263–331.

Mój udział w każdej publikacji polegał na sformułowaniu zakresu pracy, dyskusji wyników i przygotowaniu oraz złożeniu do publikacji ostatecznej wersji pracy, jak również na opiece merytorycznej nad mgr Szymonem Kapuścińskim.

.....
prof. zw. dr hab. inż. Piotr Kaszyński

dr hab. Marcin Jasiński, prof. UŁ
Wydział Chemii UŁ
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
e-mail: marcin.jasinski@chemia.uni.lodz.pl

Łódź, 25.06.2019

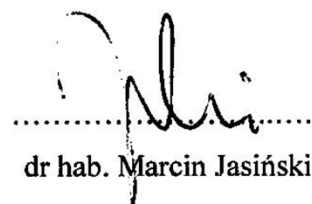
Oświadczenie

1) Niniejszym oświadczam, że w procesie powstawania publikacji:

D – 1 Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo-
[e][1,2,4]triazin-4-yl, S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pociecha, M. Jasiński, J.
Szczytko, P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 3079-3088.

D – 2 Stability of a columnar liquid crystalline phase in isomeric derivatives of the 1,4-
dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl: Conformational effects in the core, M. Jasiński,
S. Kapuściński, P. Kaszyński, *J. Mol. Liq.* **2019**, 277, 1054-1059.

mój udział polegał na współpracy w obszarze syntezy badanych związków oraz
częściowym udziale w pracach nad korektą manuskryptów.



dr hab. Marcin Jasiński

dr hab. Damian Pocięcha
Wydział Chemii UW
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: pociu@chem.uw.edu.pl

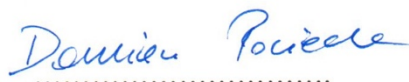
Warszawa, 25.06.2019

Oświadczenie

1) Niniejszym oświadczam, że w procesie powstawania publikacji:

D – 1 Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo-
[e][1,2,4]triazin-4-yl, S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pocięcha, M. Jasiński, J.
Szczytko, P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 3079-3088.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w celu
potwierdzenia identyfikacji faz ciekłokrystalicznych i określenia struktury tych faz.



dr hab. Damian Pocięcha

dr hab. Jacek Szczytko, prof. UW
Wydział Fizyki UW
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa
e-mail: Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

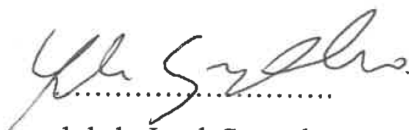
Warszawa, 25.06.2019

Oświadczenie

1) Niniejszym oświadczam, że w procesie powstawania publikacji:

D – 1 Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo-
[e][1,2,4]triazin-4-yl, S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pocięcha, M. Jasiński, J.
Szczytko, P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 3079-3088.

mój udział polegał na pomocy w interpretacji wyników namagnesowania oraz opiece
merytorycznej nad moją doktorantką Anitą Gardias


dr hab. Jacek Szczytko

mgr Sylwia Ciastek-Iskrzycka
doktorantka na Wydziale Chemii UŁ
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
e-mail: sylwia.ciastek@gmail.com

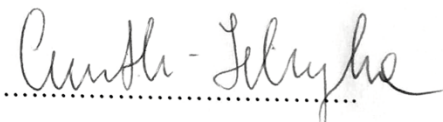
Łódź, 25.06.2019

Oświadczenie

1) Niniejszym oświadczam, że w procesie powstawania publikacji:

D – 3 Liquid crystalline derivatives of heterocyclic radicals, P. Kaszyński, S. Kapuściński, S. Ciastek-Iskrzycka, *Adv. Het. Chem.*, **2019**, 128, 263–331.

mój udział polegał na napisaniu podrozdziałów dot. pochodnych rodników 2,2,6,6-tetrametylo-1-oksopiperidynowych (TEMPO), 4,4,5,5-tetrametylooksoimidazoliowych (NIT) oraz werdazyliowych.


mgr Sylwia Ciastek-Iskrzycka

mgr Anita Gardias
doktorantka na Wydziale Fizyki UW
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa
e-mail: anita.gardias@fuw.edu.pl

Łódź, 25.06.2019

Oświadczenie

1) Niniejszym oświadczam, że w procesie powstawania publikacji:

D – 1 Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo-
[e][1,2,4]triazin-4-yl, S. Kapuściński, A. Gardias, D. Pociecha, M. Jasiński, J.
Szczytko, P. Kaszyński, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 3079-3088.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów magnetycznych przy pomocy magnetometru
SQUID oraz ich interpretacji.



mgr Anita Gardias