

УДК 532.783:548.3

В. Ф. Чуваев<sup>1</sup>, Св. А. Сырбу<sup>2,3</sup>, М. Н. Родникова<sup>4</sup>, М. Р. Киселев<sup>1</sup>, В. А. Бурмистров<sup>5</sup>,  
С. А. Кувшинова<sup>5</sup>, А. А. Сырбу<sup>3</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ 4-( $\omega$ -АКРИЛОИЛОКСИ)  
АЛКИЛОКСИ-4'-ЦИАНОАЗОКСИБЕНЗОЛОВ  
МЕТОДОМ <sup>1</sup>H ЯМР ШИРОКИХ ЛИНИЙ**

**4-( $\omega$ -ACRYLOYLOXY)ALKYLOXY-4'-CYANOAZOXYBENZENES PHASE  
STATES RESEARCH BY WIDE-LINE <sup>1</sup>H NMR SPECTROSCOPY**

<sup>1</sup>УРАН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина,  
119991 Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31, корп. 4.

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, кафедра неорганической  
и аналитической химии, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39

<sup>3</sup>Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России,  
кафедра физики и теплотехники, 153040 Иваново, пр. Строителей, 33

<sup>4</sup>УРАН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова,  
119991 Москва, ГСП-1, В-71, Ленинский пр., 31

<sup>5</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Методами <sup>1</sup>H ЯМР широких линий, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и поляризационной термомикроскопии исследованы фазовые состояния трех гомологов ряда 4-( $\omega$ -акрилоилокси)алкилокси-4'-цианоазоксибензолов, содержащих 3, 6 и 8 атомов углерода в цепи терминального заместителя. Обсуждаются форма и ширина линий <sup>1</sup>H ЯМР спектров, величины вторых моментов и изменения этих характеристик с температурой. Результаты ДСК и поляризационной термомикроскопии сопоставляются с особенностями мезоморфных превращений указанных гомологов по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Показано, что при определенных температурах, зависящих от длины алкильного фрагмента, в твердых кристаллах появляется динамически разупорядоченная фракция молекул, участвующая в термотропных фазовых переходах: либо в изотропную жидкость (пропилоксильный радикал в составе молекул), либо в нематическую мезофазу (гексилотоксильный и октилотоксильный радикалы в составе молекул).

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, цианоазоксибензолы, мезоморфные свойства, спектроскопия <sup>1</sup>H ЯМР широких линий, величины вторых моментов, дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная термомикроскопия, динамически разупорядоченная фракция молекул.

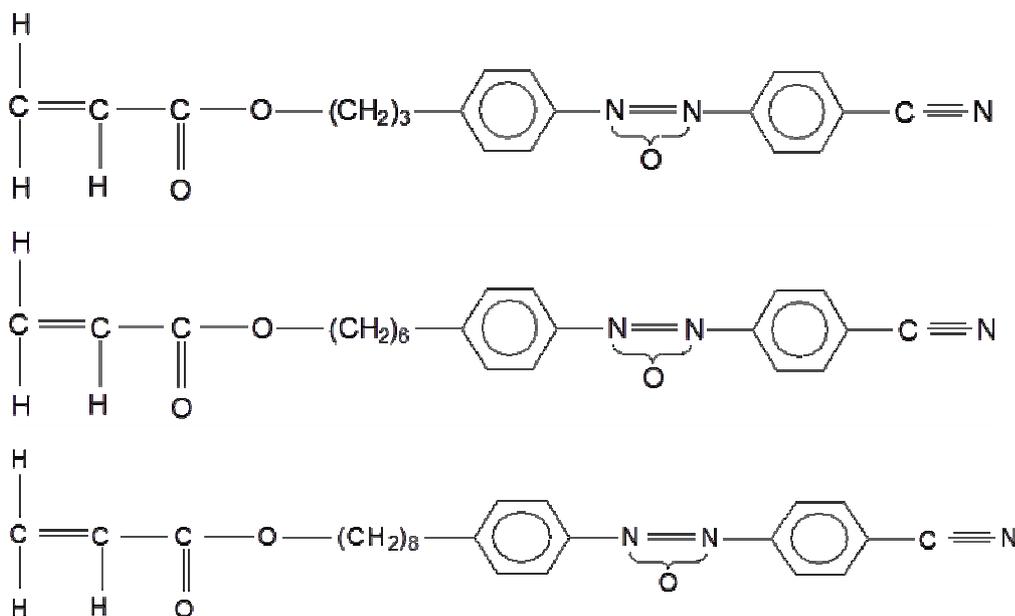
*Phase states of three homologous series of 4-( $\omega$ -acryloyloxy)alkyloxy-4'-cyanoazoxybenzenes containing 3, 6 and 8 carbon atoms in the chain of the terminal substituent were researched by wide-line <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, differential scanning calorimetry*

and polarizing thermomicroscopy. The shape and width of the lines of  $^1\text{H}$  NMR spectra, the values of the second moments and changes in these parameters with temperature are discussed. The differential scanning calorimetry and polarizing thermomicroscopy results are compared with the features of mesomorphic transformations of the investigated homologues according to  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy data. It is shown that at certain temperatures, depending on the length of the alkyl fragment, in the solid crystals the dynamically disordered fraction of the molecules appears, which is involved in the thermotropic phase transitions: either in the isotropic liquid (propyloxy radical in the molecule), or in nematic mesophase (hexyloxy and octyloxy radicals in the molecule).

**Key words:** liquid crystals, cyanoazoxybenzenes, mesophase properties, wide-line  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, values of the second moments, differential scanning calorimetry, polarizing thermomicroscopy, dynamically disordered fraction of molecules.

В работах [1 – 4] изучены изменения спектров  $^1\text{H}$  ЯМР широких линий в зависимости от температуры гомологов ряда 4-*n*-алкилокси-4'-цианобифенилов (пОЦБ) с  $n=3 - 8$ . Показано [1 – 3], что спектры  $^1\text{H}$  ЯМР характеризуют особенности фазовых переходов из кристаллического (ТК) в изотропножидкое (ИЖ) состояние с образованием промежуточных состояний: нематической и смектической мезофаз.

В данной работе изучена специфика фазовых переходов в режиме нагревания трех гомологов ряда 4-( $\omega$ -акрилоилокси)алкилокси-4'-цианоазоксибензолов (пЦАБ), где  $n=3$  (3ЦАБ), 6 (6ЦАБ), 8 (8ЦАБ):



Кристаллическая фаза 3ЦАБ переходит при нагревании непосредственно в ИЖ фазу при температуре  $118^\circ\text{C}$ . Однако в цикле охлаждения в узком интервале температур формируется монотропная нематическая фаза (рис. 4). 6ЦАБ и 8ЦАБ при нагревании переходят в нематическую мезофазу (НЖК-состояние). Указанный переход имеет некоторые особенности.

Очевидно, что разница длины цепочечных фрагментов молекул пЦАБ существенным образом влияет на надмолекулярную структуру и мезоморфные свойства соединений.

Конформационные состояния и взаимное расположение молекул в кристаллической фазе пЦАБ связаны с характером межмолекулярных взаимодействий, которые через механизм молекулярной динамики (колебания, вращения и др.) проявляются в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР. Поэтому совокупность данных  $^1\text{H}$  ЯМР широких линий, ДСК и поляризационной термоскопии, полученных для гомологов ряда пЦАБ, могут дать полезный материал для характеристики особенностей их термотропного мезоморфизма.

### Экспериментальная часть

В работе использованы поликристаллические образцы пЦАБ. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР регистрировали на спектрометре WL-112 (Varian) в интервале температур  $20 \div 120$  °С и записывали на частоте 35 МГц. Исследуемый образец помещался в стеклянную ампулу диаметром 10 мм при атмосферном давлении. Нагревание осуществлялся продувкой через вакуумированную ячейку спектрометра, содержащую ампулу с образцом, газообразного азота; температура регулировалась соответствующим блоком спектрометра с точностью  $\pm 1$  °С. Режим записи (масштаб развертки поля, амплитуда модуляции поля и др.) подбирались для более точного получения формы линии спектра.

При регистрации широких линий  $^1\text{H}$  ЯМР экспериментально записывали первую производную линии поглощения, симметричную относительно начала координат (точка «0» на шкале  $\Delta\text{H}$ , Гс, рис. 1). Ширина линии или ее составляющих измерялась между точками экстремальной крутизны.

На рис. 1 показана только одна (левая) половина симметричной первой производной, обозначаемая как «спектр  $^1\text{H}$  ЯМР».

Второй момент ( $\overline{\Delta\text{H}^2}$ , Гс<sup>2</sup>) спектров  $^1\text{H}$  ЯМР вычисляли по методикам [5 – 7]. Выражения для расчета экспериментальных и теоретических вторых моментов приведены в работах [1 – 3].

Мезоморфные превращения рассматриваемых соединений были исследованы также методом ДСК. Эксперимент проводился на приборе «Q100» фирмы Intertech Corporation (USA) в интервале температур  $20 \div 140$  °С в атмосфере Ar. Масса образцов составляла  $3 \div 4$  мг. Применялся режим «нагрев – охлаждение» со скоростью прямого и обратного процессов 2,5 град/мин. Результаты ДСК приведены на рис. 4.

### Обсуждение результатов

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ЗЦАБ при 20 °С представлен широкой однородной линией с небольшим по интенсивности узким компонентом в центральной части спектра (рис. 1). Экспериментальный второй момент данного спектра равен  $\approx 6,4$  Гс<sup>2</sup>. Расчетный  $\overline{\Delta\text{H}^2}$  находили так же, как в [2, 3], исходя из молекулярной формулы ЗЦАБ. Основной вклад в величину внутримолекулярного  $\overline{\Delta\text{H}^2}$  дает фрагмент  $-(\text{CH}_2)_3-$  и метиленовая группа при двойной связи. Вклад азоксибензольного ядра молекулы не превышает 1,2 Гс<sup>2</sup> [2]. Второй момент фиксированной  $\text{CH}_2$ -группы равен  $\approx 12$  Гс<sup>2</sup> [7], т. е. экспериментальное значение  $\overline{\Delta\text{H}^2}$  ЗЦАБ при 20 °С примерно вдвое меньше расчетного для  $\text{CH}_2$ -группы без учета межмолекулярных вкладов и вкладов протонов азоксибензольного ядра. Эти составляющие  $\overline{\Delta\text{H}^2}$  могут быть в интервале до 4 Гс<sup>2</sup> [2, 3].

Очевидно, что при 20 °С структурные элементы молекулы имеют колебательную и, возможно, вращательную подвижность, существенно понижающую значение  $\overline{\Delta\text{H}^2}$ . Аналогичный эффект понижения второго момента решеточной подвижности на-

блюдался при изучении спектров  $^1\text{H}$  ЯМР 4-*n*-пропилокси-4'-цианобифенила (ЗОЦБ) [3], где цианобифениловый фрагмент являлся более «жестким» по сравнению с азоксибензольным. Поэтому в случае ЗЦАБ возможность вращательно-колебательной подвижности в значительной мере относится к алкильному фрагменту.

В работах [8, 9] допускается возможность присутствия в структуре ЗОЦБ конформеров с различными углами между осью пропилоксильного радикала и бифенилом, т. е. вращение относительно связи кислород – фенил. В случае ЗЦАБ, учитывая менее жесткий характер связи фенильных колец, возможно допустить более высокую вероятность подвижности молекул в упаковке твердого кристалла.

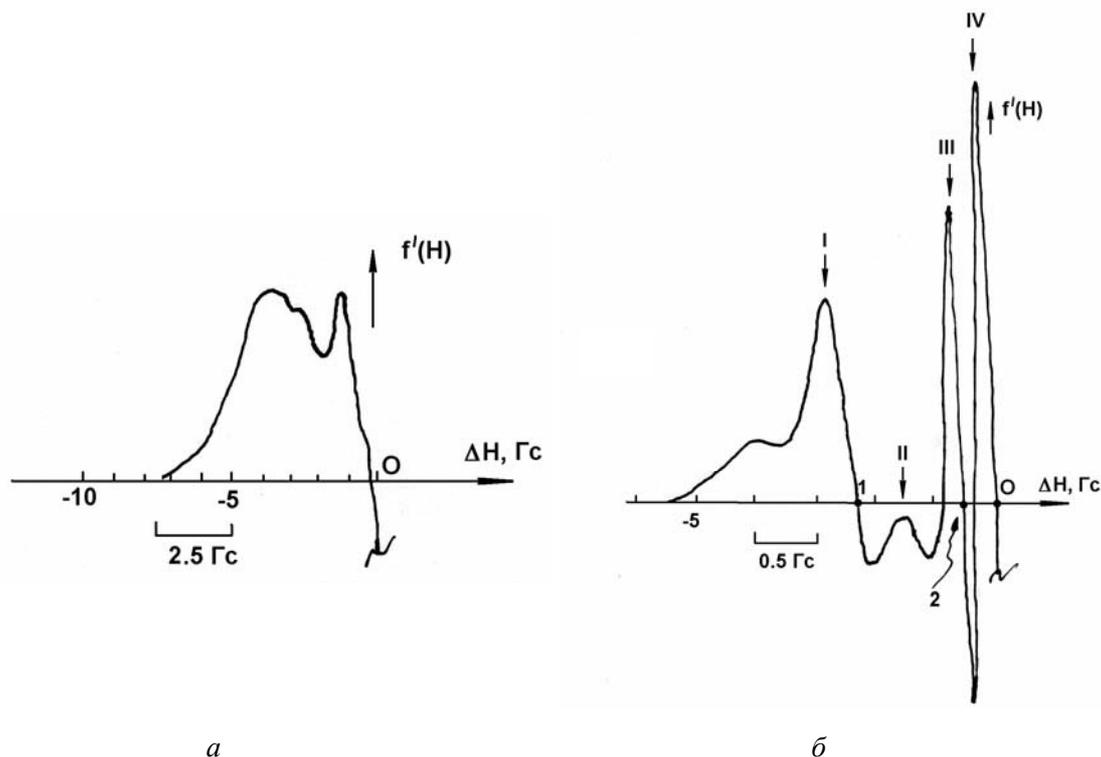


Рис. 1. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР 4-( $\omega$ -акрилоилокси)алкилокси-4'-цианоазоксибензолов при различных температурах.  $\Delta H$ , Гс – изменение магнитного поля,  $f'(H)$  в безразмерных единицах – первая производная линии поглощения (левая половина).

*a* – спектр ЗЦАБ при температуре 20 °С, масштаб 1 см – 2,5 Гс. Амплитуда модуляции 0,8 Гс.

*б* – спектр образцов 6ЦАБ и 8ЦАБ в немагнитической фазе. Масштаб 1 см – 0,5 Гс. Амплитуда модуляции 0,1 Гс. I – IV – экстремальные точки компонентов спектра.

Точки • – нулевые значения первой производной

При повышении температуры спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ЗЦАБ постепенно сужается и величина  $\Delta H^2$  уменьшается. При этом наблюдается непрерывный рост интенсивности узкой линии (рис. 3), ширина которой составляет 0,1 ÷ 0,15 Гс. Интенсивность данных линий, измеренная от пика до пика, при различных температурах сравнивалась с соответствующей интенсивностью в спектре рис. 1, принятой за единицу.

В интервале температур 100 – 103 °С второй момент резко уменьшается (рис. 2). В этой же области ускоряется рост пиковой интенсивности узкой линии (рис. 3). В интервале температур 105 – 110 °С весь спектр  $^1\text{H}$  ЯМР представлен только узкой линией,

ширина которой становится меньше 0,15 Гс в области изотропного плавления (при температуре выше 110 °С). При этом узкий спектр уже не регистрируется в симметричном виде вследствие ограниченной однородности магнитного поля.

Таким образом, судя по спектрам  $^1\text{H}$  ЯМР, переход 3ЦАБ в ИЖ происходит без каких-либо промежуточных структурных состояний путем постепенного роста молекулярной подвижности решетки.

Результаты, полученные методом  $^1\text{H}$  ЯМР, соответствуют данным ДСК (рис. 4, *a*). В цикле нагрева ТК наблюдаются два эндоэффекта: слабый с максимумом около 100 °С и теплоглощением 8,2 Дж/г, который можно соотнести с монотонным участком спада  $\overline{\Delta H^2}$  (рис. 2) и ростом доли узкого компонента в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 3). В этой же области при температуре около 100 °С  $\overline{\Delta H^2}$  резко уменьшается, благодаря активизации молекулярной подвижности, – быстрый рост узкой линии (рис. 3).

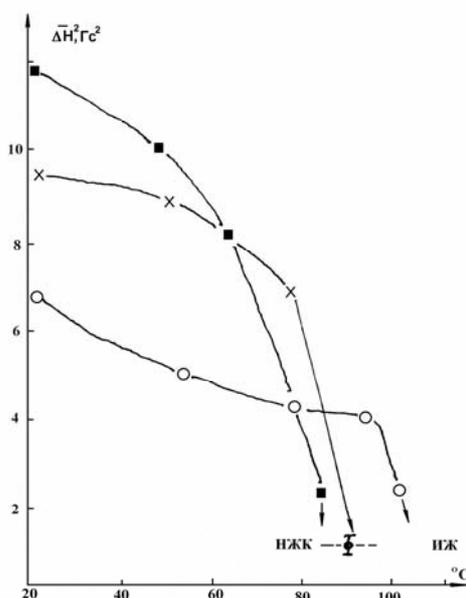


Рис. 2. Температурные зависимости экспериментальных вторых моментов  $\overline{\Delta H^2}$ , Гс<sup>2</sup> спектров  $^1\text{H}$  ЯМР образцов пЦАБ. (О – 3ЦАБ, × – 6ЦАБ, ■ – 8ЦАБ).  
НЖК – область существования нематической фазы,  
ИЖ – область существования изотропной жидкости

Далее развивается относительно симметричный эндоэффект с максимумом около 118 °С и теплоглощением 43 Дж/г (рис. 4, *a*), соответствующий прогрессирующему плавлению, т. к. образования нематической фазы не наблюдается.

Действительно, попытки получить спектры  $^1\text{H}$  ЯМР при нагреве в интервале температур 100 – 120 °С приводили только к чрезвычайным интенсивным, узким, бесструктурным линиям с шириной  $\delta H \leq 0,2$  Гс. Следовательно, в пределах соответствующего эндопроцесса признаков самоорганизации структуры не наблюдалось.

Судя по данным ДСК, рис. 4, *a*, и поляризационной термомикроскопии в цикле охлаждения 3ЦАБ образуется термодинамически неустойчивая нематическая фаза в температурном интервале 100 – 105 °С, которая быстро кристаллизуется с неоднородным экзоэффектом (тепловыделение примерно 45 Дж/г). Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР в этой области не снимались.

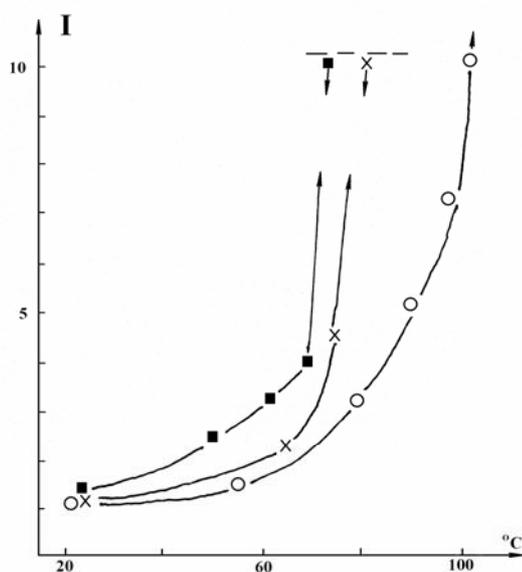


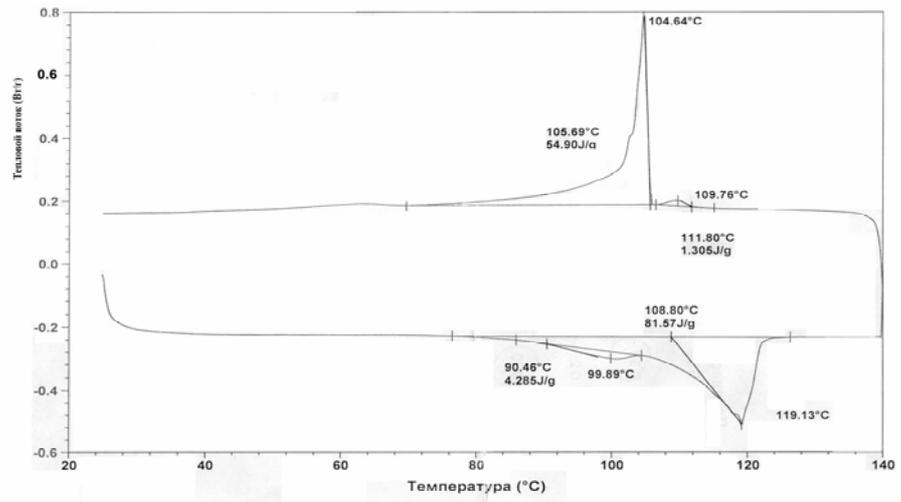
Рис. 3. Температурные зависимости пиковой интенсивности (I) узкой линии (в безразмерных единицах) в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР образцов пЦАБ. (О – 3ЦАБ, × – 6ЦАБ, ■ – 8ЦАБ). Стрелки вниз – спад в спектр НЖК, стрелки вверх – переход в ИЖ

Таким образом, молекулярное упорядочение в цикле охлаждения включает этап частичной межмолекулярной организации в узком интервале температур.

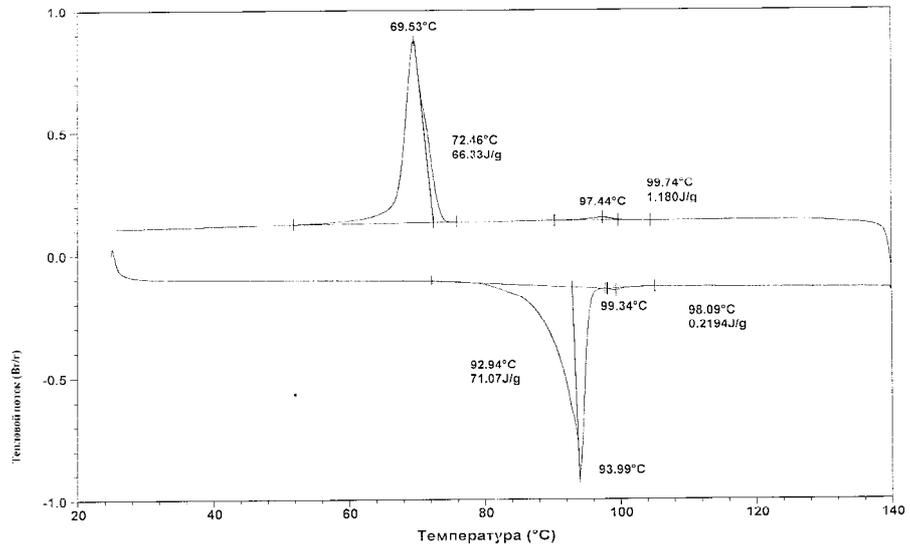
Природа узкой линии ( $\delta\text{H} \approx 0,1 - 0,15$  Гс) рассматривалась в работах [3, 4] при исследовании спектров  $^1\text{H}$  ЯМР 4-*n*-алкилокси-4'-цианобифенилов, содержащих от 3 до 8 атомов углерода в цепи терминального заместителя.

Была проведена оценка релаксационных характеристик этой линии и дана оценка времени корреляции молекулярной подвижности,  $\tau_c = 10^{-7} - 10^{-8}$  с. Поскольку для низковязких жидкостей  $\tau_c = 10^{-12}$ , подвижность молекул, дающих вклад в линию, был  $\delta\text{H} \sim 0,05 - 0,15$  Гс примерно на четыре порядка меньше, чем у молекулярных систем с высокой скоростью диффузии. Следовательно, параметры узкой линии спектров  $^1\text{H}$  ЯМР ЖК [2, 3], в частности, спектров соединений пЦАБ, позволяют сравнивать причины ее появления с совокупной реализацией вращательных и трансляционных движений определенной части молекул твердого кристалла, т. е. существованием в кристалле динамически разупорядоченной (ДР) фракции молекул, доля которой увеличивается с ростом температуры.

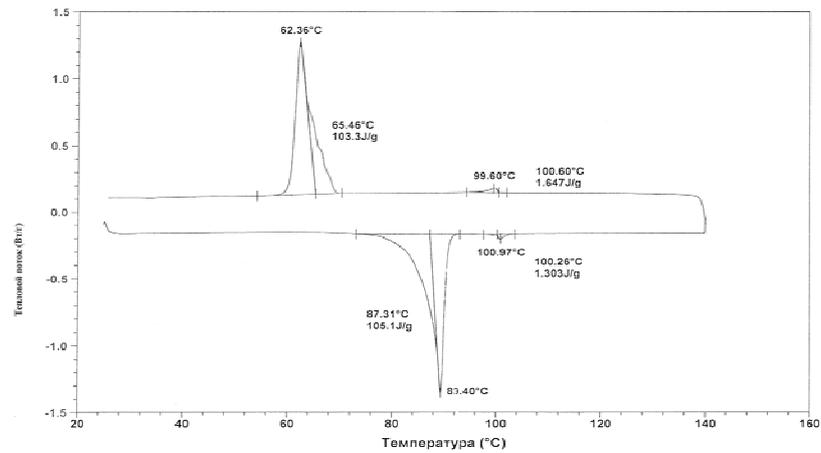
Очевидно, спектры  $^1\text{H}$  ЯМР и данные ДСК показывают, что при нагревании 3ЦАБ происходит постепенный переход между тремя состояниями: ТК  $\rightarrow$  ДР система молекул  $\rightarrow$  ИЖ.



а



б



в

Рис. 4. Кривые ДСК:  
а – 3ЦАБ, б – 6ЦАБ, в – 8ЦАБ

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР образцов 6ЦАБ и 8ЦАБ при 20 °С по форме в основном совпадают со спектром 3ЦАБ и на рис. 1 не показаны. Однако, величины их экспериментальных  $\overline{\Delta\text{H}^2}$  заметно больше (рис. 2). Удлинение алкильного фрагмента повышает общую жесткость структуры и, соответственно, снижает ее подвижность при 20 °С. При увеличении температуры значения экспериментальных  $\overline{\Delta\text{H}^2}$  быстро уменьшаются (рис. 2) и вблизи точки перехода ТК  $\rightarrow$  НЖК резко снижаются до величины  $\sim 1$  Гс (рис. 2). Характерно, что 6ЦАБ переходит в нематическую мезофазу несколько позже, чем 8ЦАБ (рис. 2 и рис. 4). 8ЦАБ имеет заметно больший интервал существования НЖК (рис. 4). Возможно, это обусловлено некоторым ростом взаимной ориентационной упорядоченности структуры 8ЦАБ, связанной с ростом длины цепи терминального заместителя молекулы.

Что касается узкой линии в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР 6ЦАБ и 8ЦАБ, относящейся к высоко подвижной фракции структуры, то ее интенсивность быстро увеличивается в интервале 70 – 80 °С (рис. 3), достигает максимального значения и, затем, падает при переходе ТК  $\rightarrow$  НЖК. Напомним, что в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР 3ЦАБ узкая линия растет непрерывно вплоть до состояния ИЖ (рис. 3).

Таким образом, в соединениях, склонных к переходу в ЖК-состояние при нагревании (6ЦАБ и 8ЦАБ), доля подвижной фракции структуры увеличивается только до начала мезоморфного превращения, в ходе которого соответствующие молекулы участвуют в образовании ЖК-фазы, меняя степень реориентационной подвижности. Аналогичные особенности образования ЖК-состояния отмечались в работе [3].

Рассмотрим далее особенности спектра  $^1\text{H}$  ЯМР образцов 6ЦАБ и 8ЦАБ в состоянии НЖК (рис. 1, б). Как отмечалось выше, указанные соединения переходят в мезофазу с небольшим температурным сдвигом, 8ЦАБ примерно на 10 °С раньше (рис. 2, рис. 4). Характерно, что форма спектра  $^1\text{H}$  ЯМР для обоих соединений в нематической мезофазе практически одинакова (рис. 1, б). Соответствующий спектр состоит из трех дублетов (I, II, III) и центрального узкого синглета умеренной интенсивности. Последний является «остатком» узкой линии, которая обсуждалась выше. Изменения интенсивности указанной линии даны на рис. 3.

Основные характеристики линий спектра (рис. 1, б) приведены в таблице.

#### Характеристики спектра $^1\text{H}$ ЯМР нематической фазы образцов 6ЦАБ и 8ЦАБ

Обозначение линии в спектре $^1\text{H}$ ЯМР	Ширина линии, $\delta\text{H}$ , Гс	Ширина линии, $\Delta\nu$ , Гц*	Расщепление линии, $\Delta\text{H}$ , Гс**
I	2,75	$1,2 \cdot 10^4$	2,25
II	1,5	$6,4 \cdot 10^3$	
III	0,9	$4,0 \cdot 10^3$	0,5
IV	$\sim 0,15$	$6,3 \cdot 10^2$	

\*  $\Delta\nu = \frac{\gamma \cdot \delta\text{H}}{2\pi}$ ,  $\gamma = 2,67 \cdot 10^4 \text{ Гс}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  – гироманнитное отношение протона.

\*\* расстояние между точками  $f'(H) = 0$ .

Дублеты I – III являются результатом достаточно сложных вращательно-колебательных движений метальных групп (I, II) и протонов фенильных циклов (III).

Дублет I относится к цепочке  $-(\text{CH}_2)_n-$ , в которой метильные группы вращаются относительно осей  $C_2$  и, кроме того, вся алкильная цепь может менять положение по оси кислородных мостиков. Известно [5], что по величине расщепления дублета двухспиновой группы ( $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.) можно оценить расстояние Н-Н из выражения  $\Delta H = 3\mu_I \cdot R_{\text{H-H}}^{-3}$ , где  $\mu_I = 14,1 \cdot 10^{-24}$  эрг/Гс (магнитный момент протона).

Для линии I получили  $R_{\text{H-H}} = 2,49 \text{ \AA}$ , что примерно в 1,6 раза больше действительного  $R_{\text{H-H}}$  метиленовой группы. Иными словами, простое вращение метиленовых групп примерно вдвое усложняется дополнительными реориентациями всей алкильной цепи.

Существенно менее интенсивная линия II (рис. 1, б, табл.) является результатом вращения концевой метиленовой группы, степень свободы которой выше, чем цепочечных  $-\text{CH}_2-$  групп. Положение и интенсивность этой линии в общем спектре скрывают возможные точки  $f'(H) = 0$ , однако, не исключено, что и они имеют дублетный характер.

Узкий дублет III с шириной  $\delta H = 0,9$  Гс и расщеплением  $\Delta H = 0,5$  Гс (рис. 1, б, табл.) возникает в результате специфического вращения фенильных фрагментов относительно оси  $-0 \dots \text{CN}$ .

Отметим, что в нематической фазе при вращении фрагментов 6ЦАБ и 8ЦАБ относительно длинной оси молекулы положение протонов бензольного кольца относительно внешнего магнитного поля в первом приближении не меняется. Следовательно, нет существенного усреднения диполь-дипольного взаимодействия соседних пар протонов, которое дает в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР дублет, ширина и расщепление которого зависят от положения оси вращения относительно вектора магнитного поля [5]. Однако, эта ситуация зависит от характера связи фенильных фрагментов. Например, в случае 4-н-гептилокси-4'-цианобифенила (70ЦБ) [3] достаточно жесткая связь бензольных колец, в целом, обеспечивает это условие и расчет  $R_{\text{H-H}}$  (по расщеплению  $\Delta H = 2,2$  Гс [3]) дает значение  $2,68 \text{ \AA}$ , близкое к реальному  $\sim 2,5 \text{ \AA}$  [5].

Иная структурная ситуация реализуется в соединениях ЦАБ, где ароматические циклы связаны более лабильно азоксिमостиком, допускающим свободу их относительных смещений. В результате возможно изменение локальной оси вращения относительно магнитного поля, что приводит к существенному уменьшению расщепления линии III,  $\Delta H = 0,5$  Гс (табл.) и увеличению расстояния  $R_{\text{H-H}} = 4,39 \text{ \AA}$  соседних протонов фенила, полученных по указанной выше методике. Очевидно, что «лабильность» связи ароматических фрагментов мостиковой азоксигруппой в 6ЦАБ и 8ЦАБ почти вдвое увеличивает асимметрию молекулярной ориентации по сравнению с более жестким дифениловым фрагментом [3].

В заключение приблизительно оценим отклонение молекулярной подвижности изученных соединений в нематической фазе от структуры жесткой решетки твердого кристалла (ТК). Сравним ширину линий спектра  $^1\text{H}$  ЯМР 8ЦАБ при  $20^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 4$  Гс), принимая ее соответствующей ТК, с величинами  $\delta H$  нематической фазы (табл.). Получим для линии I коэффициент роста подвижности 1,5, для линии II – 2,6, для линии III – 4,4. В среднем ЖК-состояние в 3 раза более подвижно, т. е. общий порядок в данном случае составляет  $\sim 0,3$  от порядка при  $20^\circ\text{C}$  предполагаемого ТК.

### Заключение

Таким образом, в соединениях nЦАБ ( $n=3, 6, 8$ ) наблюдаются следующие особенности термотропных фазовых превращений. При нагревании 3ЦАБ, судя по спек-

трам  $^1\text{H}$  ЯМР, нарастает реориентационная и вращательная подвижность определенной части молекул ТК, образуя динамически разупорядоченную фракцию, переходящую в ИЖ при температуре 120 °С, минуя нематическую мезофазу. В режиме охлаждения вместо динамически разупорядоченной системы молекул образуется нематическая фаза.

Соединения 6ЦАБ и 8ЦАБ при нагревании образуют нематическую мезофазу в интервале температур 80 – 95 °С. При этом у 8ЦАБ мезофаза образуется при более низкой температуре по сравнению с 6ЦАБ. Оба соединения дают идентичные спектры  $^1\text{H}$  ЯМР, особенности которых рассматриваются с позиций реориентационного вращения метиленовых групп и ароматических фрагментов с достаточно лабильной связью между ними, допускающей их свободное движение относительно друг друга.

*Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования на 2009 – 2011 годы «Развитие научного потенциала высшей школы»; проект РНП 2.1.1/3207 «Изучение механизмов фазовых переходов жидкокристаллических соединений с различными типами межмолекулярных взаимодействий».*

### Список использованной литературы

1. Чуваев В. Ф., Родникова М. Н., Кучерепа Н. С. // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 12. С. 2057 – 2060.
2. Чуваев В. Ф., Родникова М. Н., Сырбу А. А. и др. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 11. С. 1872 – 1876.
3. Чуваев В. Ф., Родникова М. Н., Сырбу А. А. и др. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 12. С. 2051 – 2056.
4. Чуваев В. Ф., Родникова М. Н., Киселев М. Р. и др. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 12. С. 2070 – 2077.
5. Леше А. Ядерная индукция. М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 684 с.
6. Powles J. E., Gutowsky H. S. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 21. № 10. P. 1695 – 1698.
7. Слоним П. Я., Любимов А. М. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М. : Химия. 1966. 340 с.
8. Бабков Л. М., Давыдова Н. И., Пучковская Г. А. и др. // ЖСХ. 1993. Т. 34. С. 105 – 108.
9. Краверс М. А., Кулишов В. И., Полищук А. П. и др. // Кристаллография. 1982. Т. 37. № 3. С. 712 – 715.

Поступила в редакцию 27.08.2012 г.