

УДК 547.571+532.783

Г. В. Кувшинов¹, О. В. Потёмкина², С. А. Кувшинова¹, О. И. Койфман^{1,3}

КАЛАМИТНЫЕ ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕЗОГЕНЫ С ХИРАЛЬНЫМ ТЕРМИНАЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, пр. Шереметевский, 7, 153000 Иваново, Россия.

²Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС РФ, пр. Строителей, 33, 153040 Иваново, Россия.

³Институт химии растворов имени Г. А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, 153045 Иваново, Россия.

E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

Синтезированы шесть потенциально мезогенных каламитных трициклических соединений, которые в качестве одного из терминальных заместителей содержат (S)-2-метил-1-бутилокси-хиральный фрагмент. Строение полученных веществ установлено методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, масс-спектрометрии. Методом DFT B3LYP оптимизированы структуры соединений, рассчитаны дипольные моменты и поляризуемость. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температуры и энтальпии фазовых переходов. Обсуждается влияние строения соединений на их мезоморфные свойства.

Ключевые слова: синтез, спектроскопия, хиральный терминальный заместитель, квантово-химические расчеты, мезофаза, хиральная нематика.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.43

G. V. Kuvshinov¹, O. V. Potemkina², S. A. Kuvshinova¹, O. I. Koifman^{1,3}

ROD-LIKE MESOGENES WITH THREE AROMATIC RINGS AND CHIRAL TERMINAL SUBSTITUENT

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute of Macrocyclic Compounds, 7 Sheremetevsky Pr., Ivanovo, 153000, Russia

²Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, 33 Stroiteley Pr., Ivanovo, 153040, Russia

³Institute of Solutions Chemistry, Russian Academy of Sciences, 1 Academicheskaya St., Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

Six rod-like liquid crystalline compounds containing the three aromatic rings and (S)-2-methyl-1-butoxy-chiral terminal group have been synthesized. The chemical structures of the obtained compounds were characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy and mass spectrometry. The polarizability and dipole moments of molecules as well as their structures were calculated with the help of quantum chemical methods (DFT B3LYP). Phase transition temperatures and enthalpies were determined by differential scanning calorimetry. The effects of the molecule structure on the mesomorphic properties have been studied and discussed.

Key words: synthesis, spectroscopy, chiral terminal substituent, quantum chemical calculation, mesophase, chiral nematic phase.

Введение

Среди многообразия соединений, проявляющих мезоморфизм, класс термотропных жидких кристаллов холестерического типа представляет особый интерес. Уникальное свойство холестериков селективно отражать свет в видимой области [1] делает их незаменимыми при создании современных температурных сенсоров для электроники и медицины, цветных фильтров и поляризаторов [2]. Возможность локального изменения оптических свойств холестерических мезогенов под действием света и электрического поля позволяет использовать их в качестве фотоактивных материалов для обратимой (и необратимой) цветной записи информации в системах с оптической памятью [3], для дисплейной технологии [4–6], фотоники, оптоэлектроники [7] и голографии [8]. Перспективным следует признать применение мезофазы холестерического типа для анализа оптических изомеров органических веществ методом газожидкостной хроматографии [9–11]. При этом для получения новых перспективных мезогенных оптически активных соединений, свойства которых будут соответствовать растущим требованиям к многообразию характеристик современных жидкокристаллических материалов, целесообразно расширить круг традиционных терминальных заместителей и мостиковых групп, целенаправленно варьируя их длину или объем, полярность или химическую активность. Целенаправленный синтез новых хиральных мезогенов и комплексное исследование их свойств, направленные на установление закономерностей «структура–свойства», является на современном этапе одним из динамично развивающихся направлений в науке о жидких кристаллах.

Типичными веществами, образующими холестерическую мезофазу, являются прежде всего 3 β -производные холестерина – холестерилгалогениды, холестерилалканоаты, холестерилалкилкарбонаты, холестерилбензоаты и другие [12, 13]. Сравнительно недавно были синтезированы и исследованы производные дихолестерола – дихолестерилдекандиоат и серусодержащий S,S-дихолестерилдеканбистеоат [14]. Холестерическую мезофазу кроме производных холестерина образуют производные и некоторых других стероидов [15]. Оптически активные мезогены сложной молекулярной архитектуры, содержащиеся в структуре в том числе и холестероловый фрагмент, синтези-

рованы авторами [16]. Еще одним перспективным синтоном для синтеза хиральных полициклических жидких кристаллов является ментильная группа. В этом направлении работают китайские синтетики, которые в своих статьях [17–19] представляют схемы и методики синтеза соединений с ментильным фрагментом, их температуры фазовых переходов и фотографии текстур. Для дисплейных технологий несомненный интерес представляют трициклические производные фенилбензоата, содержащие в структуре бифенильный фрагмент, оптически активный алкильный терминальный заместитель и атом фтора в качестве латерального или терминального заместителя и образующие хиральную смектическую фазу [20–23]. Одними из лидеров дисплейных технологий являются хиральные жидкокристаллические материалы, способные образовывать «голубые» фазы [24, 25]. Это сложно устроенные, очень интересные структуры, которые возникают между хиральной и изотропно-жидкой фазами жидкого кристалла и обладают уникальными свойствами – селективно отражают видимое и УФ-излучения, чрезвычайно быстрый электрооптический отклик и др., что делает такие материалы весьма перспективными для производства дисплеев со сверхразрешением и других оптических приложений.

Основной прием молекулярного дизайна в синтетической химии жидких кристаллов связан с варьированием полярности, длины или объема концевых фрагментов. При этом следует найти способы разнообразить круг известных терминальных заместителей для модификации структуры мезогенов. Так, за последние несколько лет нами были синтезированы мезогенные 4-(2,3-эпоксипропокси)- и 4-акрилоилоксифениловые эфиры 4-алкилоксибензойных кислот [26], 4-[4'-(ω -гидроксиалкокси)фенил]диаценилкоричные кислоты и их 4-цианфениловые эфиры [27], 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензолы [28], 4-цианметилоксифенил-4'-алкоксибензоаты, 4-цианметилокси-4'-алкилоксиазо- и азоксибензолы [29] и многие другие жидкокристаллические объекты. При этом все синтезированные соединения обладают полезными качествами, проявляя свойства либо эффективных жидкокристаллических стационарных фаз для анализа и разделения структурных изомеров и близкикопичающихся органических веществ различной химической природы [30, 31], либо универсальных модификаторов композиций

на основе термопластов и каучуков [32, 33], а также могут быть использованы как допанты коммерческих жидкокристаллических материалов для улучшения их эксплуатационных характеристик [34, 35]. Кроме того, отличительной особенностью соединений подобного рода является наличие в структуре полярных и химически активных заместителей, что дает возможность проводить их дальнейшую химическую модификацию с целью создания функциональных материалов с заданными свойствами как мезогенной природы, так и на основе макрогетероциклов для высокотехнологичных областей науки и техники.

Проведенные ранее исследования позволили перейти к созданию молекулярных структур, образующих мезофазу холестерического типа. Исходя из этого целью настоящей работы явилось получение каламитных трициклических соединений, содержащих хиральный алифатический терминальный заместитель, а также их экспериментальное и теоретическое исследование.

Эксперимент

Материалы и реактивы

4-Гидроксibenзойная кислота, (S)-2-метил-1-бутил бромистый, 4-гидрокси-4'-цианобифенил, 4-нитротолуол, сера, фенол, 4-гидроксibenзальдегид, 4-аминобензонитрил, 3-гидроксипропил хлористый, 6-гидроксигексил хлористый, этил йодистый, пиридин, триэтиламинт приобретены у компании *Aldrich* и использовались без дополнительной очистки. Малоновая кислота, гидрохинон, тионилхлорид, хлороформ, нитрит натрия, поташ, диметилформамид приобретены у компании «Вектон» и перед использованием очищались по стандартным методикам [36].

Методы исследований и оборудование

Регистрация спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C и измерение химических сдвигов велось на спектрометре высокого разрешения *Bruker – AVANCE III* с рабочей частотой 500 МГц при измерениях на ядрах ^1H и 125 МГц при измерениях на ядрах ^{13}C . Протонная и углеродная стабилизация проводи-

лась по CDCl_3 . Химические сдвиги измерялись относительно тетраметилсилана в миллионных долях (δ -шкала ТМС).

Химические сдвиги ядер ^{13}C также измерялись относительно циклогексана (27,6 м.д.) с последующим переводом в δ -шкалу ТМС. В экспериментах по наблюдению спектров ЯМР ^{13}C применялась развязка от протонов (полное подавление спин-спинового взаимодействия с протонами); эти спектры обозначают $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$. Техника развязки от протонов позволяет подавлять спин-спиновые взаимодействия одновременно со всеми протонами образца и, таким образом, все линии спектра углерода становятся синглетными. Точность измерения химического сдвига зависит от многих факторов, поэтому была разной для исследуемых образцов. В случае ЯМР ^1H и ^{13}C , т. е. для узких ЯМР-сигналов, погрешности измерений не превышали $\pm 0,01$ м.д.

Данные элементного анализа получены на приборе *CHNS-O Analyzer Flash EA 1112 Series*.

Регистрация масс-спектров проводилась на приборе *Axima Confidence* Японской фирмы *Shimadzu Biotech*. В качестве матрицы использовалась 2,4-дигидроксibenзойная кислота в соотношении: 1 молекула исследуемого соединения на 5000 молекул матрицы. Концентрация исследуемого вещества 10^{-5} моль/литр в ацетонитриле.

Кривые ДСК записывали с помощью дифференциально-сканирующего калориметра *NETZSCH DSC 204 F1*. Измерения проводили при нагревании и охлаждении в динамическом режиме в токе аргона со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур от 25°C до 250°C . Навеска 5–10 мг.

Расчеты геометрического и электронного строения синтезированных молекул выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием программы *PCGAMESS/Firefly*. Использовали метод расчета *B3LYP/6-311G(d, p)*.

Синтез

Синтез трициклических хиральных мезогенов I–V осуществляли согласно схеме 1, соединения IV получали согласно схеме 2.

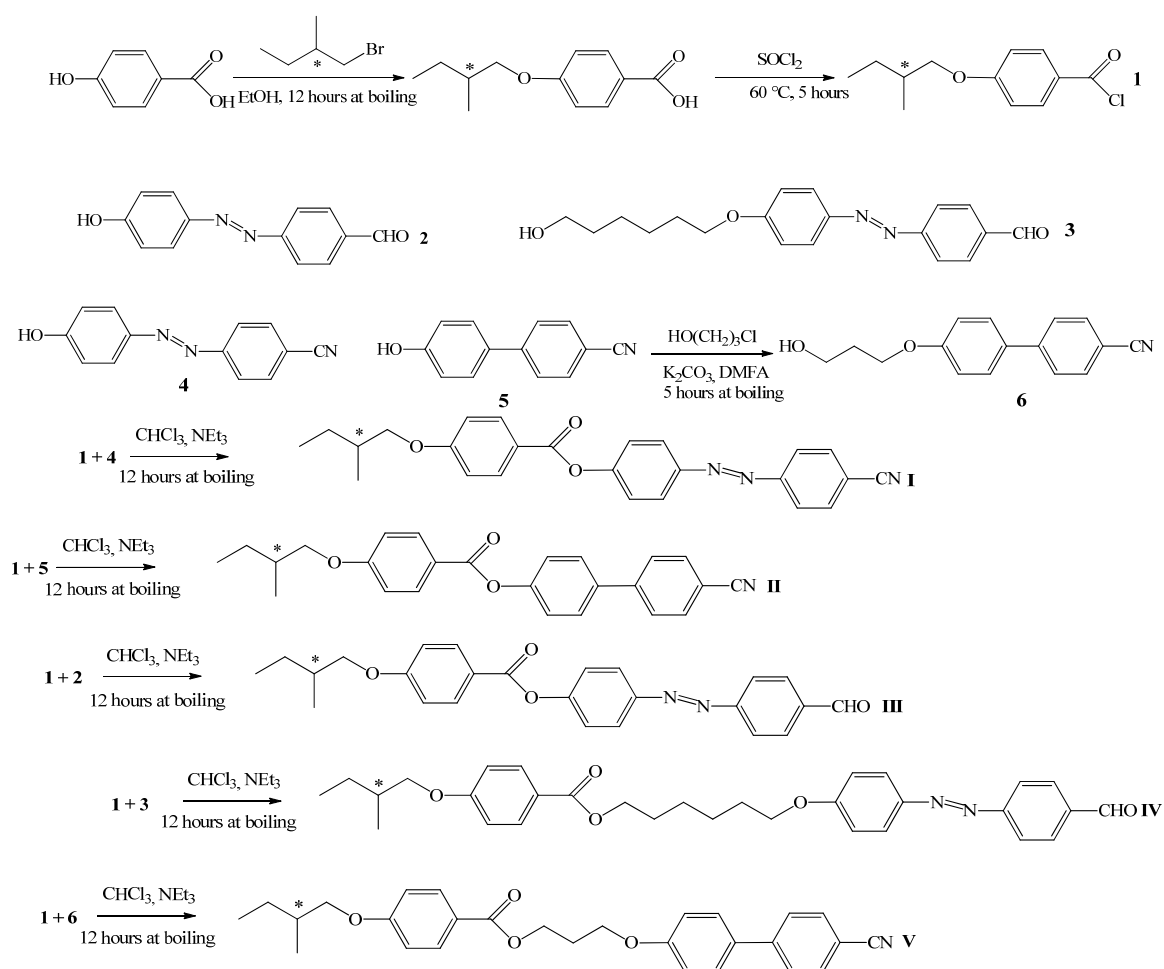


Схема 1. Синтез хиральных мезогенов I-V

Scheme 1. Synthesis of chiral mesogens I-V

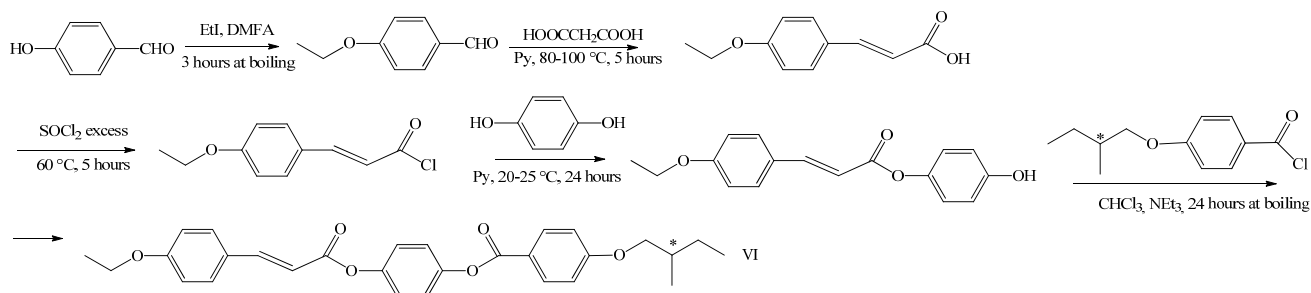


Схема 2. Синтез хирального мезогена VI

Scheme 2. Synthesis of chiral mesogen VI

4-(2-(S)-метилбутилокси)бензойную кислоту синтезировали по известной методике алкилированием 4-гидроксибензойной кислоты 2-(S)-метилбутилбромидом в этаноле в присутствии гидроксида калия и йодида калия при кипении в течение 16 ч [37]. Хлорангидрид 4-(2-(S)-метилбутилокси)бензойной кислоты (**1**) получали нагреванием 1 моль кислоты в 3-х кратном (3 моль) избытке тионилхлорида в течение 5 ч при 40 °С.

4-[4-(гидрокси)фенилдиазенил]бензальдегид (**2**) и 4-[4-(гидрокси)фенилдиазенил]бензонитрил (**4**) синтезировали диазотированием 4-аминобензальдегида или 4-аминобензонитрила соответственно с последующим азосочетанием с фенолом [38].

4-[4-(6-гидроксигексилокси)фенилдиазенил]-бензальдегид (**3**) и 4-[4-(3-гидроксипропилокси)бифенил]карбонитрил (**6**) синтезировали алкилированием 4-[4-(гидрокси)фенилдиазенил]бензальдегида (**2**) и 4-[4-(гидрокси)бифенил]карбонитрила (**4**) 6-хлоргексанола-1 и 3-хлорпропанола-1 соответственно в ДМФА в присутствии поташа в течение 5 ч [38, 39].

Алкилирование 4-гидроксибензальдегида, реакцию с малоновой кислотой и гидрохиноном (схема 2) проводили в условиях, описанных нами ранее [26, 27].

4-{4-[4(S)-2-метил-1-бутоксibenзоилокси]-фенилдиазенил}бензальдегид (**III**). Раствор 1,31 г (5,8 ммоль) хлорангидрида 4-[(S)-2-метил-1-бутокси] бензойной кислоты (**1**) в 15 мл хлороформа добавляли по каплям в раствор 1,3 г (5,8 ммоль) 4-[4-(гидрокси)фенилдиазенил]бензальдегида (**2**) в 30 мл хлороформа и 5 мл пиридина. Смесь кипятили 12 ч, охлаждали, затем отфильтровывали и фильтрат выпаривали. Остаток переносили в 150 мл 3 %-го раствора гидрокарбоната натрия, перемешивали 1 ч, фильтровали, промывали водой. Продукт очищали перекристаллизацией из гексана, этанола и хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – хлороформ). Выход 2,1 г (87 %), оранжево-красные блестящие кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,99 т (3H, CH₃, J 7,48 Гц); 1,08 д (3H, CH₃, J 6,90 Гц); 1,32 к (1H, CH₂, J 6,90 Гц); 1,62 к (1H, CH₂, J 6,90 Гц); 1,93 м (1H, CH); 3,86 м (1H, OCH₂); 7,02 д (2H_{аром.}, J 8,70 Гц); 7,43 д (2H_{аром.}, J 8,70 Гц); 8,06 с (4H_{аром.}); 8,07 д (2H_{аром.}, J 7,50 Гц); 8,17 д (2H_{аром.}, J 8,70 Гц); 10,13 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z: 440,00 [M+Na]⁺; вычислено 439,16.

Мезогены **I**, **II**, **IV**, **V** и **VI** получены аналогично, при этом конденсацию хлорангидрида 4-(2-(S)-метилбутилокси)бензойной кислоты (**1**) прово-

дили с 4-[4-(гидрокси)фенилдиазенил]бензонитрилом (**4**), 4-гидрокси-4'-цианобифенилом (**5**), 4-[4-(6-гидроксигексилокси)фенилдиазенил]бензальдегидом (**3**), 4-[4-(3-гидроксипропилокси) бифенил]карбонитрилом (**6**) и 1-[4-этилоксициннамоилокси]-4'-фенолом соответственно.

4-(4-{4-[2-(S)-метилбутилокси]бензоилокси}фенилдиазенил)бензонитрил (**I**). Выход 75 %, оранжево-красные блестящие кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,00 т (3H, -CH₃, J=7,48 Гц); 1,07 д [3H, -CH₃ J=6,71 Гц]; 1,34 м [1H, -CH₂]; 1,62 м [1H, -CH₂]; 1,93 м (1H, -CH); 3,86 м (1H, -CH₂O); 3,93 м (1H, -CH₂O), 7,02 д (2H_{аром.}, J 8,85 Гц); 7,43 д (2H_{аром.}, J 8,85 Гц); 7,83 д (2H_{аром.}, J 8,24 Гц); 7,99 д (2H_{аром.}, 8,54 Гц); 8,04 д (2H_{аром.}, 8,54 Гц); 8,17 д (2H_{аром.}, 8,85 Гц).

ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 163,99(C1); 114,47(C2); 132,41(C3); 120,98(C4); 132,41(C5); 114,47(C6); 73,17(C8); 34,65(C9); 26,1(C10); 11,34(C11); 164,5(C12); 149,86(C14); 122,72(C15); 124,66(C16); 154,18(C17); 124,66(C18); 122,72(C19); 16,51(C20); 154,43(C24); 123,39(C25); 133,24(C26); 113,96(C27); 133,24(C28); 123,39(C29); 118,5(C30) (нумерация атомов углерода приведена на рис. 2). Масс-спектр, m/z: 446,23 [M+Na]⁺; вычислено 446,19.

4-(4-{4-[2-(S)-метилбутилокси]бензоилокси}бифенил)карбонитрил (**II**). Выход 76 %, белые блестящие кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,01 т (3H, -CH₃, J=7,47 Гц); 1,08 д [3H, -CH₃ J=6,70 Гц]; 1,32 м [1H, -CH₂]; 1,60 м [1H, -CH₂]; 1,95 м (1H, -CH); 3,88 м (1H, -CH₂O); 3,92 м (1H, -CH₂O); 7,02 д (2H_{аром.}, J 8,84 Гц); 7,41 д (2H_{аром.}, J 8,84 Гц); 7,80 д (2H_{аром.}, J 8,23 Гц); 8,00 д (2H_{аром.}, 8,54 Гц); 8,03 д (2H_{аром.}, 8,54 Гц); 8,17 д (2H_{аром.}, 8,85 Гц). Масс-спектр, m/z: 407,82 [M+Na]⁺; вычислено 408,07.

4-(4-{4-[2-(S)-метилбутилокси]бензоилокси-гексилокси}фенилдиазенил)бензальдегид (**IV**). Выход 73 %, оранжево-красные блестящие кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,03 т (3H, -CH₃, J=7,47 Гц); 1,08 д [3H, -CH₃ J=6,72 Гц]; 1,34 м [1H, -CH₂]; 1,62 м [1H, -CH₂]; 1,93 м (1H, -CH); 3,86 м (1H, -CH₂O); 3,93 м (1H, -CH₂O); 7,02 д (2H_{аром.}, J 8,85 Гц); 7,43 д (2H_{аром.}, J 8,85 Гц); 7,84 д (2H_{аром.}, J 8,26 Гц); 7,97 д (2H_{аром.}, 8,52 Гц); 8,03 д (2H_{аром.}, 8,55 Гц); 8,15 д (2H_{аром.}, 8,87 Гц); 10,11 с (1H, CHO). Масс-спектр, m/z: 516,91 [M+H]⁺; вычислено 517,08.

4-(4-{4-[2-(S)-метилбутилокси]бензоилокси-пропилокси}бифенил)карбонитрил (**V**). Выход 71 %, белые блестящие кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,04 т (3H, -CH₃, J=7-44 Гц); 1,06 д [3H, -CH₃,

$J=6,74$ Гц]; 1,30 м [1H, $-\text{CH}_2$]; 1,65 м [1H, $-\text{CH}_2$]; 1,97 м (1H, $-\text{CH}$); 3,82 м (1H, $-\text{CH}_2\text{O}$); 3,94 м (1H, $-\text{CH}_2\text{O}$); 7,00 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,81 Гц); 7,41 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,84 Гц); 7,80 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,23 Гц); 8,00 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 8,54 Гц); 8,03 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 8,54 Гц); 8,17 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 8,85 Гц). Масс-спектр, m/z : 466,83 $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}]^+$; вычислено 467,18.

1-[4-этилоксициннамоилокси]-4-[2-(S)-метилбутилоксибензоилокси]бензол (VI). Выход 72 %, кристаллы желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,97 т (3H, $-\text{CH}_3$, $J=7,46$ Гц); 1,05 д [3H, $-\text{CH}_3$, $J=6,68$ Гц]; 1,29 м [1H, $-\text{CH}_2$]; 1,58 м [1H, $-\text{CH}_2$]; 1,97 м (1H, $-\text{CH}$); 3,91 м (1H, $-\text{CH}_2\text{O}$); 3,99 м (1H, $-\text{CH}_2\text{O}$); 7,02 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,84 Гц); 7,40 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,81 Гц); 7,79 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,20 Гц); 8,09 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 8,54 Гц); 8,14 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 8,54 Гц); 8,21 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$, 8,85 Гц). Масс-спектр, m/z : 475,68 $[\text{M}+\text{H}]^+$; вычислено 475,13.

Результаты и их обсуждение

Синтез, структурная идентификация, квантово-химические расчеты

В качестве объектов исследования синтезированы трициклические соединения, в которых ароматические циклы соединены мостиковыми группами $-\text{COO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ и простой связью. В качестве терминальных заместителей использованы полярные группы $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$ и алифатический оптически активный фрагмент. Структурные формулы и нумерация приведены на схемах 1, 2. Подходы к синтезу были общими для всех вновь полученных веществ и включали реак-

ции алкилирования, diazотирования, азосочетания, восстановления, конденсации. Получение синтонов для синтеза целевых продуктов **I–VI** было разработано ранее и подробно описано в наших работах и в некоторых других литературных источниках [26, 27, 36–39]. Все синтоны получаются в достаточно простых условиях, из доступных реактивов и с хорошим выходом, что позволяет нарабатывать их в количествах, достаточных для дальнейшего использования. Заключительной стадией синтезов мезогенов **I–VI** явилась конденсация оптически активного хлорангидрида (**1**) и соответствующих гидроксилсодержащих полупродуктов. Чтобы избежать рацемизации, процесс осуществляли в максимально мягких условиях в хлороформе при температуре 35–40 °С. Все синтезированные целевые продукты **I–VI** очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – хлороформ) и перекристаллизацией из этанола или гексана. Выход трициклических хиральных соединений **I–VI** представлен в экспериментальной части.

Однозначная идентификация синтезированных соединений **I–VI** проведена методами элементного анализа, спектроскопией ЯМР и масс-спектрометрией, которые признаются наиболее информативными для анализа строения органических соединений. Данные элементного анализа представлены в табл. 1. Следует отметить хорошую корреляцию найденных экспериментально и вычисленных значений процентного содержания элементов, что указывает на образование в условиях синтеза целевых продуктов и их высокую степень чистоты, достигаемую при очистке.

Таблица 1. Элементный анализ соединений **I–VI**

Table 1. Elemental analysis of compounds **I–VI**

№ соединения	Брутто-формула	Молекулярная масса	Найдено/вычислено, %		
			С	Н	N
I	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$	413	72,48/72,64	5,24/5,57	9,73/10,17
II	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	385	77,68/77,92	5,54/5,97	3,52/3,64
III	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	416	71,96/72,12	5,63/5,77	6,52/6,73
IV	$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$	516	71,94/72,09	6,87/6,98	5,31/5,43
V	$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_4$	443	77,48/77,60	6,59/6,70	3,03/3,16
VI	$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_6$	474	73,28/73,42	6,25/6,33	–

Этот факт подтверждается при анализе спектров ЯМР синтезированных соединений **I–VI**, в которых прежде всего следует отметить отсутствие сигналов примесей. Содержание примесей по

данным ЯМР не превышает 0,3 %. Спектры ЯМР ^1H синтезированных веществ **I–VI** во многом схожи, что не вызывает удивления, учитывая подобие их химических структур.

В спектрах ЯМР ^1H всех целевых соединений наблюдаются резонансные сигналы ароматических протонов в области 6–8 м.д., а также сигналы разветвленного хирального алифатического заместителя в области 1,2–2,5 м.д. В спектрах ЯМР ^1H альдегидов **III** и **IV** имеется характерный синглетный сигнал альдегидной группы в области 10,0–10,5 м.д. Отнесения сигналов в спектрах ЯМР целевых продуктов приведены в экспериментальной части. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены экспериментальные спектры ЯМР ^1H для альдегида **III** и спектр ЯМР ^{13}C для мезогена **II**. Найденные экспериментально и теоретически вычисленные значения химических сдвигов протонов и углеродов практически идентичны, что является основным подтверждением образования в условиях синтеза целевых продуктов.

Для подтверждения структуры синтезированных соединений **I–VI** кроме элементного анализа и спектроскопии ЯМР было выполнено их масс-спектрометрическое исследование по методу *MALDI-TOF*. Масс-спектры целевых продуктов свидетельствуют о существовании ряда устойчивых частиц. Прежде всего, это молекулярные ионы, стабилизированные ионами Na, K или водорода. Их сигналы достаточно интенсивны и зарегистрированы в масс-спектрах всех исследуемых соединений. Кроме этого, имеются дополнительные сигналы различной интенсивности, свидетельствующие о фрагментации молекул мезогенов в условиях регистрации масс-спектров. Значения сигналов молекулярных ионов приведены в экспериментальной части.

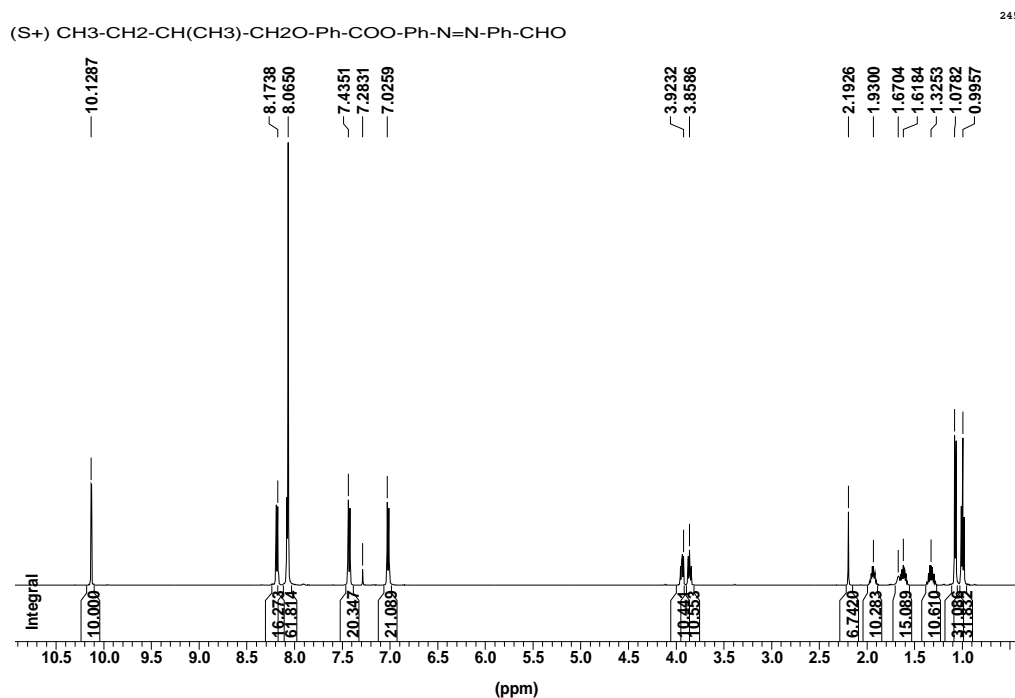


Рис. 1. ЯМР ^1H спектр 4-(4-{4-[2-(S)-метилбутилокси]бензоилокси}фенилдиазенил)бензальдегида (**III**) в CDCl_3
 Fig. 1. ^1H NMR spectrum of 4-(4-{4-[2-(S)-methylbutyloxy]benzoiloxy}phenyldiazenyl)benzaldehyde (**III**) in CDCl_3

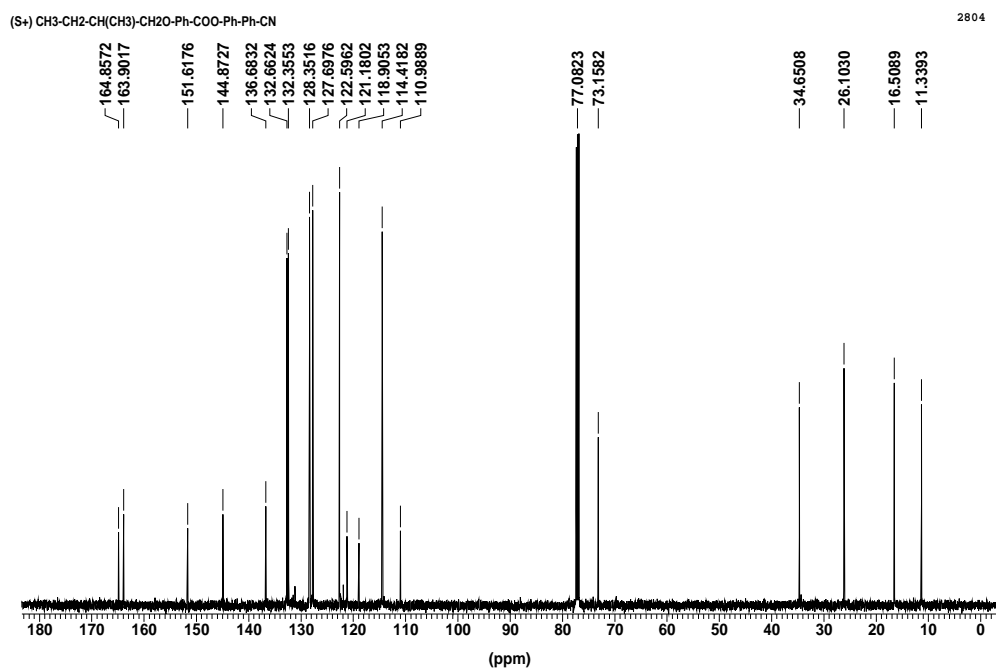


Рис. 2. ЯМР ^{13}C спектр 4-(4-{4-[2-(S)-метилбутилокси]бензоилокси}бифенил)карбонитрил (II)

Fig. 2. ^{13}C NMR spectrum of 4-(4-{4-[2-(S)-methylbutyloxy]benzoiloxy}biphenyl)carbonitrile (II) in CDCl_3

На следующем этапе работы проведено теоретическое исследование структуры и свойств синтезированных соединений I–VI с использованием квантово-химических расчетов. На рис. 3 представлены наиболее энергетически выгодные

оптимизированные структуры и направления дипольных моментов мезогенов I–VI, а в табл. 2 – значения их дипольных моментов и анизотропии поляризуемости.

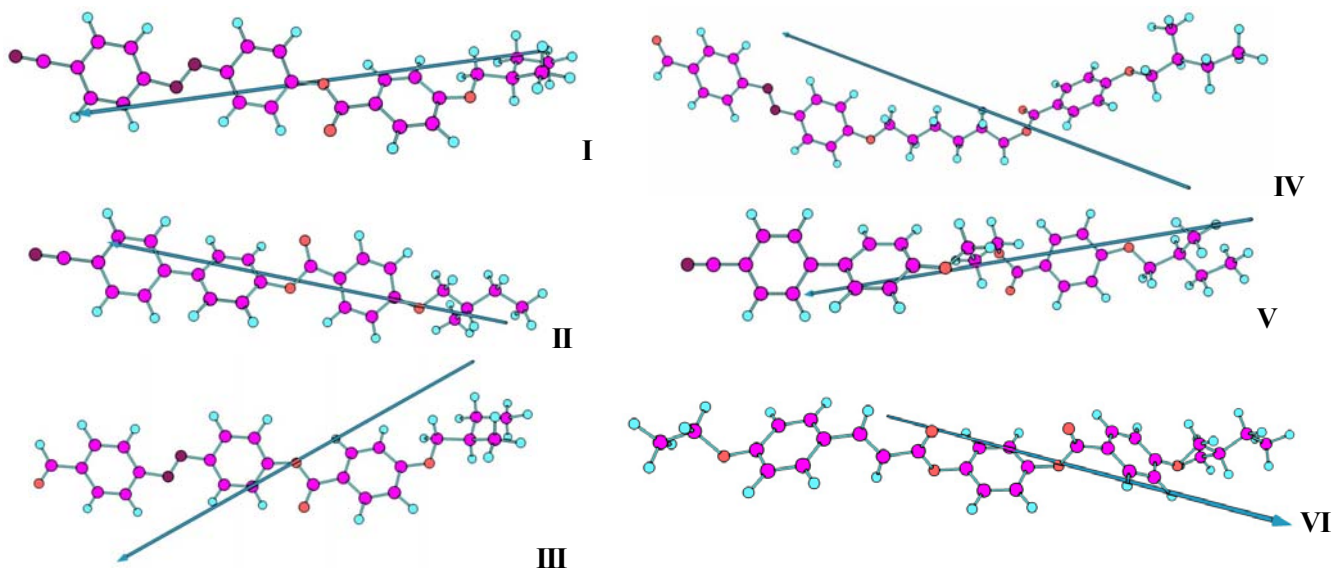


Рис. 3. Оптимизированные (DFT) структуры молекул соединений I–VI

Fig. 3. Optimized (DFT) structures of the molecules of compounds I–VI

Таблица 2. Дипольные моменты и поляризуемость* молекул по данным квантово-химических расчетов
Table 2. Dipole moments and polarizability of molecules on data of quantum-chemical calculations

Соединение	Дипольные моменты				Поляризуемость				
	μ_x	μ_y	μ_z	μ_D	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
I	-0,280	7,584	2,434	7,970	44,831	37,605	81,935	57,818	40,716
II	-0,585	1,974	8,580	8,824	82,087	32,041	31,003	48,377	50,565
III	-2,873	7,597	2,451	8,485	53,798	36,866	79,660	56,775	34,327
IV	-1,393	3,321	-7,669	8,472	107,993	39,334	55,117	67,481	60,766
V	-2,151	4,408	9,828	10,984	83,988	38,549	36,667	53,068	46,380
VI	-1,032	0,207	-0,859	1,359	80,484	42,956	36,083	53,175	40,964

*- [10^{24} см³], [10^{24} см³]

Определение дипольных моментов соединений может быть полезно при решении таких важных структурных проблем, как определение пространственного расположения нескольких полярных групп, т. е. установление конфигурации и конформации молекулы; изучение характера распределения электронной плотности, например смещения электронов в сопряженных системах под влиянием эффекта сопряжения; идентификация полярной группы в молекуле. Определение дипольных моментов жидкокристаллических соединений имеет большое значение и для прогнозирования диэлектрических свойств мезоморфных композиций, так как величина анизотропии диэлектрической проницаемости и поведение вещества в электрическом поле зависят от величины и направления дипольных моментов молекул. Высокие значения дипольных моментов, наблюдаемые у соединений **I–V**, связаны с наличием полярного заместителя. Мезоген **VI** характеризуется дипольным моментом 1,359, что не вызывает удивления, так как в его структуре отсутствуют полярные группы.

Мезоморфные свойства

К наиболее важным мезоморфным свойствам веществ относятся тип проявляемого мезоморфизма, температуры фазовых переходов (особенно температура перехода «жидкий кристалл – изо-

тропная жидкость»), а также температурный интервал существования мезофазы. Именно эти свойства определяют возможности практического использования жидких кристаллов в науке и технике. Поэтому эти параметры представляют собой основной объект исследований физической химии жидких кристаллов, одним из предметов которой является установление корреляций между структурой мезогенных молекул и их мезоморфными свойствами.

Исследование фазовых переходов синтезированных соединений **I–VI** проводили методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (табл. 3), предварительную оценку типа мезофазы – методом поляризационной термомикроскопии (поляризационный микроскоп «Полам Р211»).

Оптически активный трициклический нитрил (**I**) является энантиотропным мезогеном, образующим хиральную нематику в широком температурном интервале. Замена *n*-алкильного заместителя на разветвленный (*S*)-2-метилбутоксильный радикал приводит к снижению как температуры плавления, так и температуры просветления, причем последней в большей степени, что может быть связано с его разрыхляющим действием. Аналогичные фазовые превращения демонстрирует и трициклическое производное цианобифенила. Соединение (**II**) образует энантиотропную хиральную нематическую фазу.

Таблица 3. Температуры фазовых переходов (°C) и энтальпии (кДж/моль) соединений **I–VI**
Table 3. Phase transition temperatures (°C) and enthalpy changes (kJ/mol) of compounds **I–VI**

Соединение	Цикл нагрева	Цикл охлаждения
I	Cr 108,7 (25,57) N* 228,0 (0,39) I	I 200,1 N* 58,9 Cr
II	Cr 128,4 (19,39) N* 218,1 (0,53) I	I 218,0 N* 100,4 Cr
III	Cr 115,8 (21,21) S 145,2 (0,46) N* 229,8 (0,87) I	I 220,2 N* 144,0 S 95,1 Cr
IV	Cr 58,5 (27,16) I 146,4 G	–
V	Cr 111,7 (24,16) I	I 70,3 Cr
VI	Cr1 49,5 Cr2 144,5 (21,24) N* 213,4 (0,46) I	I 203,6 N* 111,4 Cr

Замена *n*-алкильного C₄H₉-алифатического заместителя на более объемный хиральный фрагмент приводит к существенному снижению температуры нематико-изотропного фазового перехода и сужению температурного интервала существования мезофазы в целом.

С другой стороны введение углеводородного спейсера в центральную часть молекулы дестабилизирует мезофазу, очевидно, вследствие снижения геометрической анизотропии и поляризуемости. Как следствие цианобифенил (V) не образует мезофазу. Оптически активный альдегид (IV), в котором два ароматических цикла соединены алифатическим спейсером с шестью метиленовыми звеньями, плавится при 58,5 °С, а при дальнейшем нагревании при 146,4 °С переходит в стеклообразное состояние и сохраняет его при повторных циклах нагрева и охлаждения.

Альдегид (III) является энантиотропным полиморфным мезогеном. После плавления образуется смектическая фаза, которая при дальнейшем нагревании переходит в хиральную нематическую и затем в изотропно-жидкое состояние. Эти же фазовые переходы воспроизводятся и в цикле охлаждения. Энантиотропную хиральную нематическую фазу образует и оптически активный мезоген (VI). Для этого соединения в цикле нагрева зафиксированы две кристаллические модификации.

В целом проведенные исследования по изучению мезоморфных свойств синтезированных соединений позволили определить температуры фазовых переходов, интервал существования мезофазы, а также выявить особенности влияния структурных фрагментов на мезоморфизм изучаемых веществ. Было установлено, что четыре из шести исследуемых веществ являются жидкокристаллическими, обладают значительной термостабильностью мезофазы и широким интервалом ее существования.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы шесть трициклических потенциально мезогенных соединений с различным сочетанием мостиковых групп, полярных терминальных заместителей, содержащие оптически активный алифатический фрагмент. Методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, элементного анализа проведена их однозначная

структурная идентификация. Методом *DFT B3LYP* оптимизированы структуры соединений, рассчитаны дипольные моменты и поляризуемость. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии изучены мезоморфные свойства синтезированных соединений. Установлено, что 4 соединения проявляют мезоморфные свойства в достаточно широком интервале температур. Показано, что нитрилы (I, II) и мезоген (VI) образуют энантиотропную хиральную нематическую фазу, в то время как оптически активный альдегид (III) является энантиотропным полиморфным жидким кристаллом. Выявлено дестабилизирующее воздействие алифатического спейсера на мезоморфизм соединений (IV) и (V).

Следует отметить, что все вновь синтезированные и охарактеризованные в настоящей работе мезогены перспективны для дальнейших научных исследований. Представляет несомненный интерес установление типа смектической фазы хирального трициклического альдегида (III) методом рентгенофазового анализа, определение шага спирали и удельного оптического вращения, изучение объемных, диэлектрических, оптических, ориентационных, электрооптических, диамагнитных свойств мезогенов. Обладая высокой термостабильностью мезофазы и широким интервалом ее существования, синтезированные соединения могут быть использованы в качестве модификаторов композиционных жидкокристаллических материалов и полимерных композиций, а также как хиральные стационарные фазы для газо-мезофазной хроматографии.

Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку исследований.

Список литературы / References

1. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. 480 с. [Blinov L.M. Structure and Properties of Liquid Crystals. New York : Springer, 2011, 439 p.].
2. Rey A.D. Liquid crystal models of biological materials and processes. *Soft Matter.*, 2010, **6**, 3402–3429. DOI: 10.1039/b921576j.
3. Tamaoki N. Cholesteric liquid crystals for color information technology. *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1135–1147. DOI: 10.1002/1521-4095(200108)13:15<1135::AID-ADMA1135>3.0.CO;2-S.

4. Bos P., Bhowmik A.K. Liquid crystal technology advances toward future true 3D-flat panel displays. *Inf. Display*, 2011, **27**, 6–10.
5. Беляев В. В. Жидкокристаллические дисплеи и материалы на симпозиуме международного дисплейного общества (SID), Сан-Диего, США, 1–6 июня 2014 г. // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 4. С. 103–108. [Belyaev V.V. Liquid crystal displays and materials at symposium of the society for information display (SID), San Diego, USA, June 1–6, 2014. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.* 2014, **14** (4), 103–108. (in Russ.)].
6. Pandey M.B., Dabrowski R., Dhar R. Anti-ferroelectric liquid crystals: smart materials for future displays. *Advance energy materials* / ed. A. Tiwari, S. Valyukh. Beverly (MA): Scrivener Publishing, 2014, 389–432. ISBN 978-1-118-68629-4.
7. Zhang T., Cong Yu., Zhang B., Zhao W. Multistable polymer stabilized cholesteric liquid crystal: exceeding reflection limit in visible region. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (12), 1778–1782.
DOI: 10.1080/02678292.2014.950616.
8. Шибаев В. П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2006. Вып. 3. С. 12–68. [Shibaev V.P. Liquid crystalline polymers – past, present and future. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2006, 3, 12–68. (in Russ.)].
9. Онучак Л. А., Бурматнова Т. С., Степанова Р. Ф., Кураева Ю. Г., Тюрина Е. С. Сорбционные и селективные свойства композиционного сорбента на основе эвтектической смеси нематических жидких кристаллов и метилированного β -циклодекстрина // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 3. С. 58–67. [Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Stepanova R.Ph., Kuraeva Yu.G., Tyurina E.S. Sorption and selective properties of composite sorbents based on the eutectic mixture of nematic liquid crystals and methylated β -cyclodextrin. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, 3, 58–67. (in Russ.)].
10. Ocak H., Sakar D., Cakar F., Cankurtaran O., Eran B. B., Kamaran F. Use of inverse gas chromatography for the physicochemical characterisation of a new synthesized liquid crystal: (S)-5-(2-methylbutoxy)-2-[[4-dodecyloxyphenyl]imino]methyl]phenol. *Liq. Cryst.*, 2008, **35** (2), 1351–1358.
DOI: 10.1080/02678290802607691.
11. Тугарёва Д. А., Кураева Ю. Г., Онучак Л. А., Капралова Т. С., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Термодинамика сорбции немезогенов системой «супрамолекулярный жидкий кристалл – β -циклодекстрин» и ее селективность в условиях газовой хроматографии // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 52–61. **DOI:** 10.18083/LCAppl.2016.2.52. [Tugareva D.A., Kuraeva Yu.G., Onuchak L.A., Kapralova T.S., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Sorption thermodynamics of non-mesogens in the «supramolecular liquid crystal – β -cyclodextrin» system and its selectivity under gas chromatography conditions. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.* 2016, **16** (2), 52–61. (in Russ.)].
12. Demus D., Zschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen II. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984, 468 p.
13. Гольдина О. А., Кузнецова Ю. С., Иванова Т. Г., Зеличонок С. А., Абхази Н. Л. Химические реактивы и высокочистые химические вещества. М.: Химия, 1990. 688 с. [Gol'dina O.A., Kuznetsova Yu.S., Ivanova T.G., Zelichonok S.A., Abhazi N.L. Chemical reactives and high-purity substances. Moscow : Chemistry, 1990, 688 p. (in Russ.)].
14. Акопова О. Б., Гиричева Н. И. Синтез и исследование мезоморфных и спектральных свойств производных холестерина и тиохолестерина // *Журнал общей химии*. 1997. Т. 67, № 3. С. 506–509. [Akopova O.B., Giricheva N.I. Synthesis and mesomorphic and spectral properties of cholesterol and tiocholesterol derivatives. *Russ. J. of General Chemistry*, 1997, **67** (3), 470–473. eISSN: 1608-3350].
15. Leder L.B. Right – rotatory cholesteric liquid crystals: derivatives of cholestanol. *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 1118–1125.
16. Li X., Lan X., Ma Sh., Bai L., Meng F., Tian M. Synthesis and characterization of imidazolium-based liquid crystals bearing a cholesteryl mesogenic group. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (12), 1843–1853.
DOI: 10.1080/02678292.2014.951884.
17. Liu X.-F., Zhang X.-N., Song Z.-W., Hu J.-S. Study on new chiral liquid crystalline monomers and polymers containing menthyl groups. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (7), 986–999. **DOI:** 10.1080/02678292.2014.896053.
18. Liu J.-H., Yang P.-Ch. Synthesis and characterization of novel monomers and polymers containing chiral (–)-menthyl groups. *Polymer*, 2006, **47**, 4925–4935.
DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.043.
19. Hu J.-S., Zhang X., Jia Y.-G., Meng Q.-B. Synthesis and phase behavior of chiral liquid crystalline monomers based on menthyl groups, smectic polymers and cholesteric elastomers. *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 121–131.
DOI: 10.1080/02678292.2011.619669.
20. Pandey M.B., Pandey S.K., Singh U.B., Dhar R., Tykarska M., Dabrowski R. Dielectric characterization of a ferroelectric liquid crystalline material having SmA*-SmC*-SmBh* phase sequence. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (12), 1879–1888.
DOI: 10.1080/02678292.2014.956351.
21. Mishra A., Pandey A. S., Dabrowski R., Dhar R. Dielectric and switching parameters of para-, ferro- and antiferroelectric phases of (S)-(+)-4-(1-methylheptyloxycarbonyl)phenyl-4-carboxylate. *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 699–709. **DOI:** 10.1080/02678292.2013.835076.

22. Mishra A., Dabrowski R., Dhar R. Dielectric and switching properties of a highly tilted AFLC material (S)-(+)-4-(1-methylheptyloxycarbonyl)-2,3-difluorophenyl 4'-[3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoxy)prop-1-oxy]biphenyl-4-carboxy-late. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (12), 1733–1742. DOI: 10.1080/02678292.2014.949890.
23. Spadlo A., Oton E., Dabrowski R., Zurowska M., Oton J.M., Bennis N. Comparative electrooptic study of new orthoconic liquid crystals with fluorinated alkoxy terminal chains. *Opto-Elect. Rev.*, 2010, **18**, 219–222. DOI: 10.2478/s11772-010-0010-2.
24. Fan H., Wang Q.-H., Cui J., Tang P. Low voltage blue-phase liquid crystal display with triple-penetrating fringe fields. *Liq. Cryst.*, 2015, **42** (1), 41–45. DOI: 10.1080/02678292.2014.960489.
25. Li Y., Ma H., Sun Y. Biaxial film design for full-colour, wide-view and high-contrast blue phase liquid crystal displays. *Liq. Cryst.*, 2015, **42** (1), 46–51. DOI: 10.1080/02678292.2014.960491.
26. Сырбу Е. С., Потёмкина О. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Койфман О. И., Александрийский В. В., Бурмистров В. А. Мезогенные 4-акрилоилокси- и 4-(2,3-эпоксипропокси)фениловые эфиры 4-алкоксибензойных кислот // *Журнал органической химии*. 2013. Т. 49, № 2. С. 208–211. [Syrbu E.S., Potemkina O.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Koifman O.I., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. Mesogenic 4-acryloyloxy- and 4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl 4-alkoxybenzoates. *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, **49** (2), 208–211. DOI: 10.1134/S1070428013020061].
27. Кувшинова С. А., Фокин Д. С., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Мезогенные 4-[4-(ω-гидроксиалкокси)фенил]диазилен коричневые кислоты и их 4-цианофениловые эфиры // *Журнал органической химии*. 2009. Т. 45, № 2. С. 194–196. [Kuvshinova S.A., Fokin D.S., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Mesogenic 4-[4-(ω-Hydroxyalkoxy)phenyl]diazenylicinnamic Acids and Their 4-Сyano-phenyl Esters. *Russ. J. Org. Chem.*, 2009, **45** (2), 182–184. DOI: 10.1134/S1070428009020055].
28. Литов К. М., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Потёмкина О. В., Койфман О. И. Мезогенные 4-алкокси- и 4-(n-гидроксиалкокси)-4'-(2,2-дицианоэтилен) азобензолы. I. Синтез методом бескаталитической конденсации Кневенагеля и спектральные характеристики // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013, Вып. 2. С. 5–12. [Litov K.M., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Alexandriiskii V.V., Potemkina O.V., Koifman O.I. Mesogenic 4-alkoxy and 4-(n-hydroxyalkoxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzenes. I. Synthesis by noncatalytic Knoevenagel condensation method and spectral characteristics. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.* 2013, 2, 5–12. (in Russ.)].
29. Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Новиков И. В., Литов К. М., Александрийский В. В., Койфман О. И. Синтез, мезоморфные и диэлектрические свойства 4-(цианометокси)фенил 4-алкоксибензоатов, 4-(цианометокси)-4'-алкоксиазо- и азоксибензолов // *Журнал органической химии*. 2014. Т. 50, № 5. С. 631–636. [Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Litov K.M., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. Synthesis, Mesomorphic and Dielectric Properties of 4-(Cyanomethoxy)phenyl 4-Alkoxybenzoates, 4-(Cyanomethoxy)-4'-alkoxyazo- and -azoxybenzenes. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, **50** (5), 615–620. DOI: 10.1134/S1070428014050017].
30. Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Новиков И. В., Александрийский В. В., Койфман О. И. Selectivity, Thermodynamic and Anisotropic Properties of Substituted Liquid-Crystal Cyanoazoxybenzenes as Stationary Phases for Gas Chromatography. *J. Chromatogr. Sep. Tech.*, 2016, **7** (1), 314–321. DOI: 10.4172/2157-7064.1000314.
31. Кувшинова С. А., Литов К. М., Кувшинов Г. В., Новиков И. В., Александрийский В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Селективные и термодинамические свойства супрамолекулярных жидкокристаллических производных азобензола и бифенила – стационарных фаз в газовой хроматографии // *Журнал общей химии*. 2016. Т. 86, № 7. С. 1156–1163. [Kuvshinova S.A., Litov K.M., Kuvshinov G.V., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Selective and Thermodynamic Properties of Supramolecular Liquid-Crystalline Derivatives of Azobenzene and Biphenyl as Stationary Phases for Gas Chromatography. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, **86** (7), 1633–1640. DOI: 10.1134/S1070363216070173].
32. Бурмистров В. А., Кувшинова С. А., Койфман О. И. Термотропные каламитные мезогены как стабилизаторы полиолефинов и поливинилхлорида // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 2. С. 156–171. [Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Thermotropic rod-like mesogens as stabilizers for polyolefins and polyvinyl chloride. *Russian Chemical Reviews*, 2016, **85** (2), 156–171. DOI: 10.1070/RCR4477].
33. Кувшинова С. А., Сырбу Е. С., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Молекулярно-анизотропные производные фенилбензоата как стабилизаторы композиций на основе пластифицированного поливинилхлорида // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88, № 2. С. 325–331. [Kuvshinova S.A., Syrbu E.S., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Phenyl Benzoate Derivatives with Anisotropic Molecular Structure as Stabilizers for Formulations Based on Plasticized Polyvinyl Chloride. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, **88** (2), 325–330. DOI: 10.1134/S1070427215020214].
34. Кувшинова С. А., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. Мезоморфные и диэлектрические свойства систем на основе нематических цианобифенилов // *Журнал общей*

- химии. 2015. Т. 85, № 4. С. 582–587. [Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. Mesomorphic and Dielectric Properties of the Systems Based on Nematic Cyanobiphenyls. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, **85** (4), 827–832. DOI: 10.1134/S107036321504009X].
35. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Dielectric, optical and orientational properties of liquid crystalline 4-alkyloxy-4'-cyanoazoxybenzenes and 4-alkyloxy-4'-cyanoazobenzenes. *J. Mol. Liq.*, 2016, **223**, 1270–1276. DOI: 10/1016/j.molliq.2016.09.064.
36. Armarego W.L.F., Chai Ch.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Fifth Edition. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2003, 609 p.
37. Hu J.-S., Zhang B.-Y., Zhou A.-J., Du B.-G., Yang L.-Y. Synthesis and Mesomorphic Properties of New Side-Chain, Chiral Smectic, Liquid-Crystalline Elastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **100**, 4234–4239. DOI: 10.1002/app.23729.
38. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Койфман О. И., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А. Мезогенные 4-(ω-гидроксиалкокси)-4'-формилазобензолы // *Журнал органической химии*. 2004. Т. 40, № 8. С. 1161–1164. [Kuvshinova S.A., Zav'yalov A.V., Koifman O.I., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. Mesogenic 4-(ω-Hydroxyalkoxy)-4'-formylazobenzenes. *Russ. J. Org. Chem.*, 2004, **40** (8), 1113–1116. DOI: 10.1023/B:RUJO.0000045889.46816.0b].
39. Cormack P.A.G., Moore B.D., Sherrington D.C. Monodisperse liquid crystalline peptides. *J. Mater. Chem.*, 1997, **7** (10), 1977–1983.

Поступила в редакцию 28.02.2017 г.
Received 28 February 2017