

Научная статья

УДК: 544.016.2, 535.012

**СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА
С ЦЕНТРАЛЬНЫМ ЗВЕНОМ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНОГО
1,6-ДЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА**

Станислав Александрович Горбачев^{1,2}, Вячеслав Викторович Зуев^{1,3*}

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 9.02.2022

Одобрена 17.11.2022

Принята 6.12.2022

Ключевые слова:

уретаны,
димеры,
олигомеры,
полимеры с основной цепью,
полимеры с боковой цепью,
звездообразные соединения,
метод «click chemistry»,
водородные связи,
смектический мезоморфизм

АННОТАЦИЯ

Синтезирован ряд соединений с бифенилом в качестве мезогенного фрагмента и структурой, моделирующей ЖК-димеры, полимеры с мезогенными группами боковой цепи и звездообразной структурой. Разработан подход к синтезу подобных соединений в мягких условиях и без сложной процедуры очистки с количественным выходом, являющийся реализацией методов «click chemistry» для синтеза ЖК-соединений. Показано, что для соединений с бифенилом в качестве мезогенного фрагмента ЖК-состояние наблюдается только в том случае, если число бифенилов в одном соединении составляет три, т.е. соединения оказываются подобными полиэфирам с бифенилом в качестве мезогенного фрагмента, у которых наблюдается ЖК-поведение. Определяющим фактором в формировании ЖК-состояния и смектического мезоморфизма у соединений с таким потенциально «слабым» мезогеном, как бифенил, является формирование межмолекулярных водородных связей.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.4.27

Для цитирования:

Горбачев С. А., Зуев В. В. Синтез и мезоморфные свойства производных бифенила с центральным звеном на основе олигомерного 1,6-дексаметилендиизоцианата // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 4. С. 27–36.

*Автор для переписки: zuev@hq.macro.ru

© Горбачев С. А., Зуев В. В., 2022

Research Article**SYNTHESIS AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF BIPHENYL DERIVATIVES WITH CENTRAL UNIT BASED ON 1,6-HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE OLIGOMERS**Stanislav A. Gorbachev^{1,2}, Vyacheslav V. Zuev^{1,3*}¹ ITMO University, Saint Petersburg, Russia² Military Medical Academy named after S.M. Kirov, Saint Petersburg, Russia³ Institute of macromolecular compounds of RAS, Saint Petersburg, Russia**ARTICLE INFO:****Article history:**

Received 9 February 2022

Approved 17 November 2022

Accepted 6 December 2022

Key words:urethane,
dimers,
oligomers,
main chain polymers,
side chain polymers,
star-like compounds,
method «click chemistry»,
hydrogen bonds,
smectic mesomorphism**ABSTRACT**

A number of compounds with biphenyl as a mesogenic fragment and a structure simulating LC dimers, polymers with mesogenic side chain groups and a star-shaped structure have been synthesized. An approach for the synthesis of such compounds under mild conditions and without a complex purification procedure with a quantitative yield, has been developed. The approach is the implementation of “click chemistry” methods for the synthesis of LC compounds. It has been shown that the LC state is observed only if there are three biphenyls in one molecule, i.e., the compounds appear to be similar to polyesters with biphenyl as a mesogenic moiety. The determining factor in the formation of the LC state and particularly smectic mesomorphism of compounds with such a potentially “weak” mesogen as biphenyl is the formation of intermolecular hydrogen bonds.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.4.27

For citation:Gorbachev S. A., Zuev V. V. Synthesis and mesomorphic properties of biphenyl derivatives with central unit based on 1,6-hexamethylene diisocyanate oligomers. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (4), 27–36 (in Russ.).

*Corresponding author: zuev@hq.macro.ru

© Gorbachev S.A., Zuev V.V., 2022

Введение

Жидкокристаллические (ЖК) соединения как материалы, широко используемые в различных областях оптоэлектроники, привлекают повышенное внимание как перспективные инновационные продукты. Важной задачей в области синтеза ЖК-соединений является развитие новых методов синтеза и создание молекул с нетривиальной архитектурой, что открывает возможности получения новых типов мезофаз либо новых видов супрамолекулярной организации. Одним из путей самоорганизации на надмолекулярном уровне является построение сетки водородных связей, что используется и в области ЖК-соединений [1]. Использование подобного подхода позволяет значительно разнообразить архитектуру ЖК-соединений.

С точки зрения доступности и простоты привлекательным архитектурным элементом для построения ЖК-соединений является фрагмент бифенила. Однако недостаточное анизотропное отношение этого структурного элемента приводит к тому, что для низкомолекулярных соединений получить структуры, проявляющие ЖК-поведение, не удастся [2]. Мезоморфное состояние наблюдается, однако, для полимеров на основе 4,4'-диоксибифенила, причем только по достижении определенной предельной молекулярной массы [3, 4]. Таким образом, включение определенных структурных факторов позволяет реализовать ЖК-мезоморфизм и для соединений на основе бифенила. Можно полагать, что

подобным фактором может стать и введение межмолекулярного водородного связывания.

С точки зрения препаративной органической химии синтетически простой, протекающей с количественными выходами, является реакция изоцианатов со спиртами. Это реакция хорошо развита для получения полиуретанов [5]. Мономерные изоцианаты с различной функциональностью и структурой легко доступны на рынке [6]. При этом образующиеся в результате реакции со спиртами уретановые группы образуют сетку межмолекулярных водородных связей [7]. Все это стимулировало нас для поискового синтеза производных полиуретанов с фрагментами бифенила и вариацией их геометрии для получения ЖК-соединений, мезоморфное состояние которых стабилизировано межмолекулярными водородными связями.

Эксперимент

Все растворители перед использованием сушили над молекулярными ситами и перегонялись. 1,6-гексаметилендиизоцианат, уретдион (*Dismodur 3400*), биурет (*Dismodur 75*), и изоцианурат (*Dismodur 3300*) были получены от *Evonic* (ФРГ) и использовались без дальнейшей очистки.

[(4'-окси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]алкилы (I) и 6-[(4'-алкилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексанол (II) были получены по реакции Вильямсона в соответствии со схемой 1.

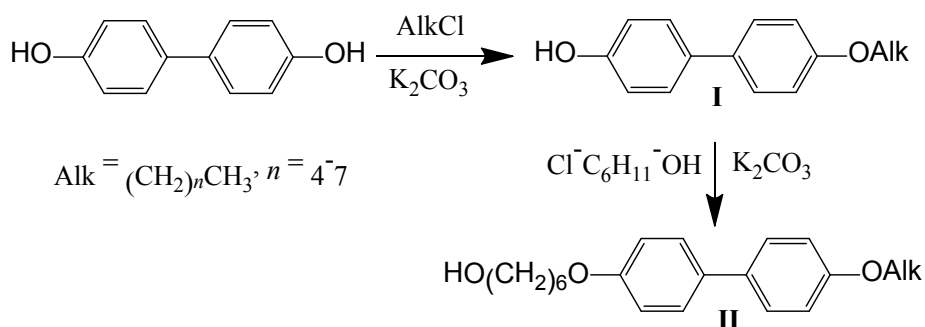


Схема 1
 Scheme 1

[(4'-окси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]алкилы (**I**) были синтезированы по следующей общей методике на примере 4-амил-4'-окси-1,1'-бифенила (**I**) ($n = 4$). В 40 мл циклогексанона помещали 1 г (54 ммоль) дигидроксифенила, 0,57 г (54 ммоль) хлористого амила, 5 г карбоната калия. Реакционную смесь нагревали в течение 4 ч при 200 °С при интенсивном перемешивании 1000 обор/мин. Полученную смесь отфильтровывали на фильтре Шотта, далее растворитель отгоняли частично. К смеси добавляли тяжелый петролейный эфир, отгонку продолжали. Выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали гексаном, сушили при комнатной температуре и перекристаллизовывали из метанола. Выход 0,92 г (67 %).

6-[(4'-алкилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексанола (**II**) были синтезированы по следующей общей методике на примере 6-[(4'-амилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексанола ($n = 4$). В 40 мл циклогексанона помещали 1 г (39 ммоль) полученного продукта (**I**) на первом этапе, 0,53 г (39 ммоль)

1-хлоргексанола, 6,5 г карбоната калия. Реакционную смесь нагревали в течение 4 ч при 200 °С при интенсивном перемешивании 1000 обор/мин. Полученную смесь отфильтровывали на фильтре Шотта, далее растворитель отгоняли частично. К смеси добавляли тяжелый петролейный эфир, отгонку продолжали. Выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали гексаном, сушили при комнатной температуре и перекристаллизовывали из метанола. Выход 1,0 г (72 %).

Синтез олигомеров **III-X** (схема 2)

100 мг 1,6-гексаметилендиизоцианата или соответствующего уретдиона, биурета или изоцианурата и соответствующее количество (**II**) в расчете 1,05 моля на каждую изоцианатную группу смешивают в 20 мл сухого толуола и нагревают при 100 °С 20 мин. После этого растворитель упаривают и остаток дважды перекристаллизовывают из метанола. Выход количественный.

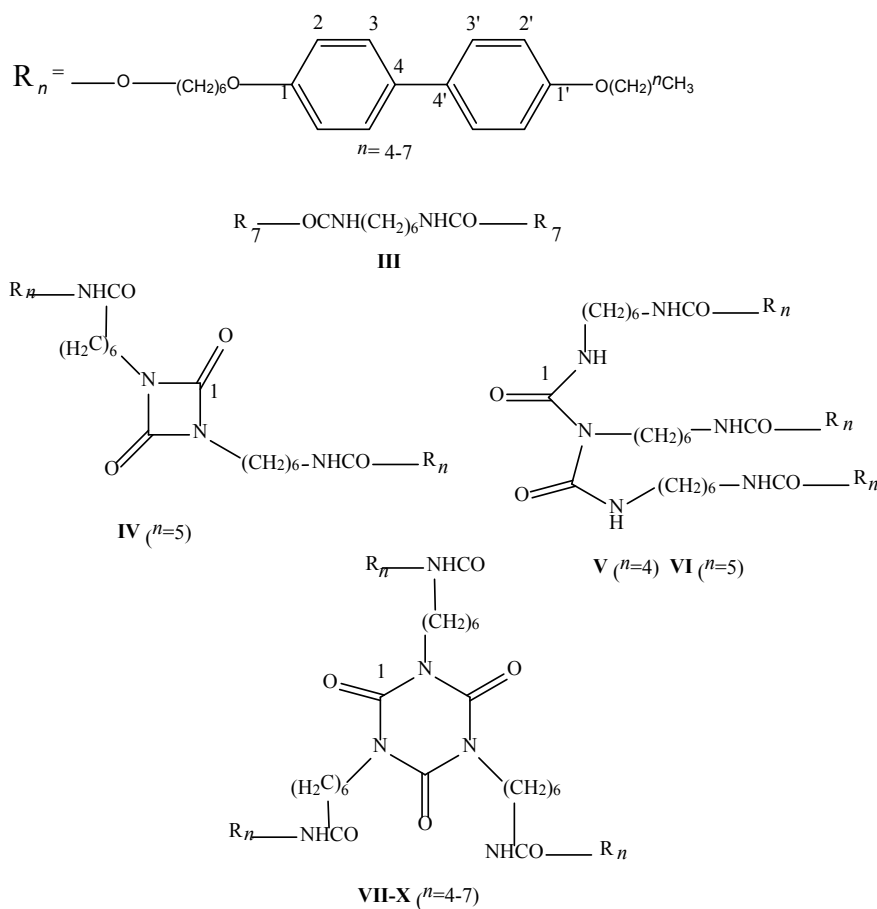


Схема 2
Scheme 2

Олигомеры **III-X** были охарактеризованы данными элементного анализа, ИК, ^1H и ^{13}C спектроскопии. Были использованы следующие приборы для характеристики вновь синтезированных соединений **III-X**. Элементный анализ был выполнен на приборе *Carlo Erba Strumentazione Elemental Analyzer, Modell 1106*. ЯМР: *Bruker Avance 400* (^1H , 400 MHz; ^{13}C , 100 MHz). Отнесение сигналов было подтверждено снятием 2D спектров и расчетом химических сдвигов соединений с использованием стандартных программ. Для ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров в качестве внутреннего стандарта использовался сигнал растворителя (CDCl_3). ИК: *BrukerVertex FT-IR* спектрометр с приставкой для НПВО. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК): *Netsch DSC 214* (скорость нагрева и охлаждения была $5\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$). Поляризационный микроскоп с нагревательным столиком *Boetius* (ГДР).

Бис-6-[(4'-октилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексил-1,6-гексилдиуретан ($n = 7$) (**III**). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_8$, %: С 84.04; Н 10.96; N 3.46. Найдено, %: С 84.34; Н 11.06; N 3.61.

Бис-(6-[(4'-гексилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексил)-бис-[1,6-гексилдиуретан]-дион ($n = 5$) (**IV**). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_{10}$, %: С 69.11; Н 10.48; N 5.20. Найдено, %: С 69.35; Н 10.56; N 5.60.

Трис-(6-[(4'-амилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексил)-бис-[1,6-гексилдиуретан]-биурет ($n = 4$) (**V**). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{92}\text{H}_{134}\text{N}_6\text{O}_{14}$, %: С 71.38; Н 8.72; N 5.43. Найдено, %: С 71.65; Н 8.66; N 5.50.

Трис-(6-[(4'-гексилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексил)-бис-[1,6-гексилдиуретан]-биурет ($n = 5$) (**VI**). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{92}\text{H}_{138}\text{N}_6\text{O}_{14}$, %: С 71.82; Н 8.59; N 5.35. Найдено, %: С 71.75; Н 8.46; N 5.52.

Трис-(6-[(4'-амилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексил)-бис-[1,6-гексилдиуретан]-изоцианурат ($n = 4$) (**VII**). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{93}\text{H}_{132}\text{N}_6\text{O}_{15}$, %: С 70.96; Н 8.45; N 5.34. Найдено, %: С 71.05; Н 8.32; N 5.55.

Трис-(6-[(4'-гексилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексил)-бис-[1,6-гексилдиуретан]-изоцианурат ($n = 5$) (**VIII**). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{95}\text{H}_{138}\text{N}_6\text{O}_{15}$, %: С 71.23; Н 8.55; N 5.25.

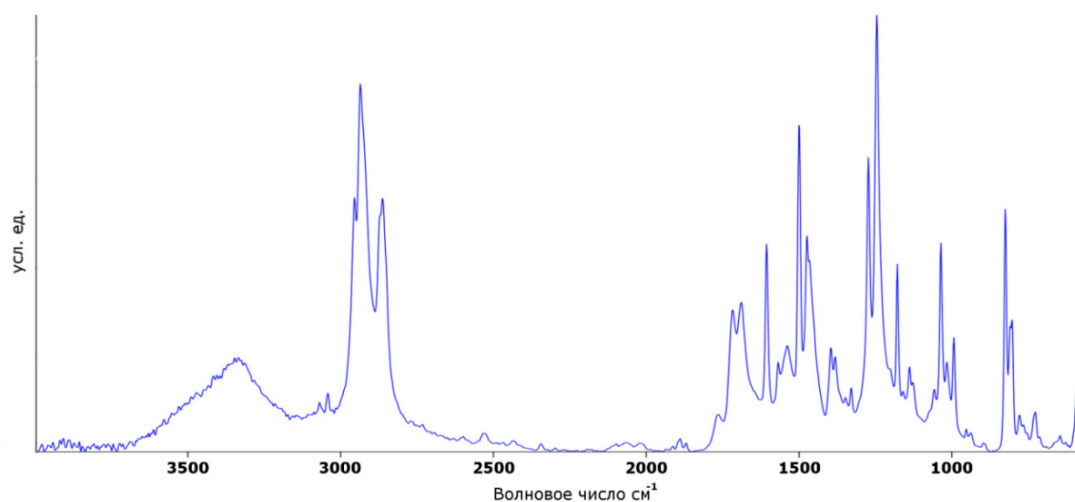
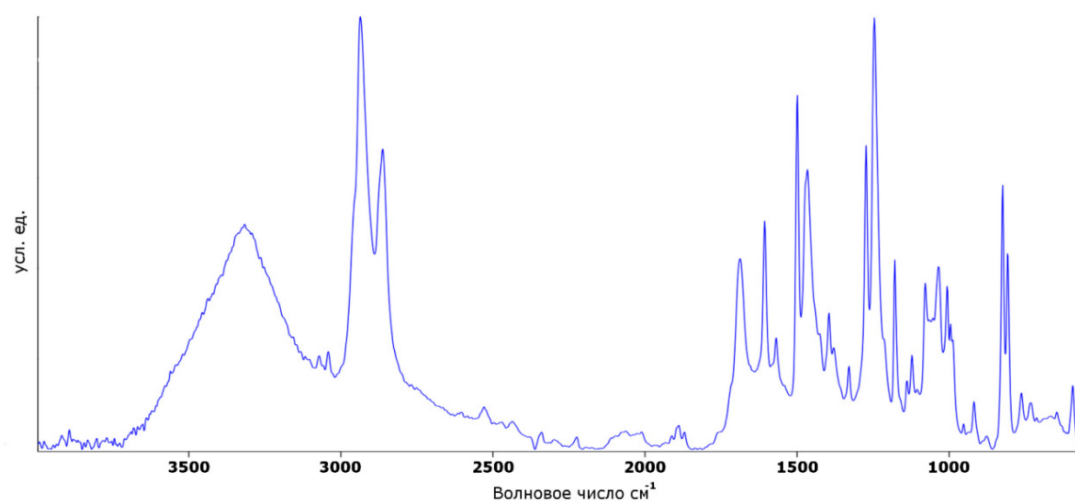
Найдено, %: С 71.35; Н 8.46; N 5.43.

Трис-(6-[(4'-гептилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексил)-бис-[1,6-гексилдиуретан]-изоцианурат ($n = 6$) (**IX**). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{97}\text{H}_{142}\text{N}_6\text{O}_{15}$, %: С 71.38; Н 8.77; N 5.15. Найдено, %: С 71.45; Н 8.96; N 5.23.

Трис-(6-[(4'-октилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси]гексил)-бис-[1,6-гексилдиуретан]-изоцианурат ($n = 7$) (**X**). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{99}\text{H}_{146}\text{N}_6\text{O}_{15}$, %: С 71.62; Н 8.89; N 5.06. Найдено, %: С 71.70; Н 8.93; N 5.03.

На рисунках 1–2 представлены ИК-спектры соединений. Все синтезированные соединения характеризуются присутствием полос валентных колебаний свободных и связанных водородными связями уретановых групп ($3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ для NH и $1720\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ для карбонильной группы), а также обычным набором полос, характерных для присутствия ароматических и алифатических фрагментов.

Так как соединения (**III-X**) характеризуются отсутствием сквозного сопряжения, для простоты их ЯМР-спектры могут быть описаны для составляющих их фрагментов, так как химические сдвиги каждого фрагмента одинаковы во всех соединениях (**III-X**). Фрагмент бифенила в спектрах ^1H дает следующие сигналы (δ , м.д.): 6,96 (2,2', д, $J = 8,5\text{ Гц}$); 7,48 (3,3', д, $J = 8,5\text{ Гц}$); и в ^{13}C (δ , м.д.): 128,19 (1,1'); 133,31 (4,4'); 127,67 (3,3'); 114,74 (2,2'). Гексаметиленовый фрагмент, присоединенный к бифенилу, (δ , м.д.): 1,41–1,47; 1,49–1,55; 1,67–1,73; 4,01 (т); 4,17 (т); и ^{13}C (δ , м.д.): 71,0 (COOCH_2); 68,2 (OCH_2); 25,6; 25,7; 28,4; 29,0. Гексаметиленовый фрагмент от производных 1,6-гексаметилендиизоцианата, ^1H (δ , м.д.): 1,41–1,47; 1,49–1,55; 1,67–1,73; 4,04 (т); 4,17 (т); ^{13}C (δ , м.д.): 42,8 (OOCNHCH_2); 40,3 (NHCH_2); 25,9; 26,1; 27,6; 31,0. Уретановая группа NHCOO дает широкий сигнал в ^1H ЯМР спектрах (δ , м.д.) при 4,78–4,82 и в ^{13}C ЯМР спектрах (δ , м.д.) при 156,3. Концевые алкильные группы дают сигналы метильной группы ^1H (δ , м.д.) при 0,95 (т) и перекрывающиеся мультиплеты при 1,4–2,0 м.д. и триплет OCH_2 группы при 3,70 м.д. В ^{13}C ЯМР спектрах (δ , м.д.) сигналы 14,04; 22,49; 25,56; 25,97; 28,23; 29,02 и 62,93. Карбонильная группа центрального звена имеет химический сдвиг в спектрах ^{13}C ЯМР (δ , м.д.) в соединении **IV** (157,8), в соединениях **V–VI** (158,2), в соединениях **VII–X** (156,7).

*Рис. 1. ИК-спектр соединения V**Fig. 1. IR spectrum of compound V**Рис. 2. ИК-спектр соединения X**Fig. 2. IR spectrum of compound X*

Результаты и их обсуждение

Одна из основных проблем в химии жидких кристаллов, как и в химии промышленных и фармацевтических продуктов вообще, является сложность синтетических процедур и как результат сложность конвертации для промышленного синтеза разработанных продуктов. Одним из возможных путей решения данной проблемы является внедрение протоколов так называемой «click chemistry» [8], которые подразумевают использование

синтетических процедур с количественным выходом желаемых продуктов без формирования побочных продуктов и реализуемых в неагрессивных растворителях при умеренных температурах без необходимости очистки конечных продуктов хроматографическими методами. В качестве такого подхода нами реализован метод синтеза ЖК-соединений с использованием химии изоцианатов. Преимуществом этого подхода является то, что получение полиуретанов взаимодействием полиолов и изоцианатами хорошо изучено [5], эта реакция

приводит к получению высокомолекулярных продуктов при отсутствии побочных реакций. Трансфер методов химии высокомолекулярных соединений в область химии ЖК-соединений является перспективным именно с точки зрения реализации подходов «click chemistry». Нами в качестве исходного

синтона для синтеза ЖК-соединений был выбран 1,6-гексаметилендиизоцианат, который путем простых превращений может быть преобразован в набор соединений (схема 3), позволяющих получить структуры с разнообразной геометрией и дипольной архитектурой.

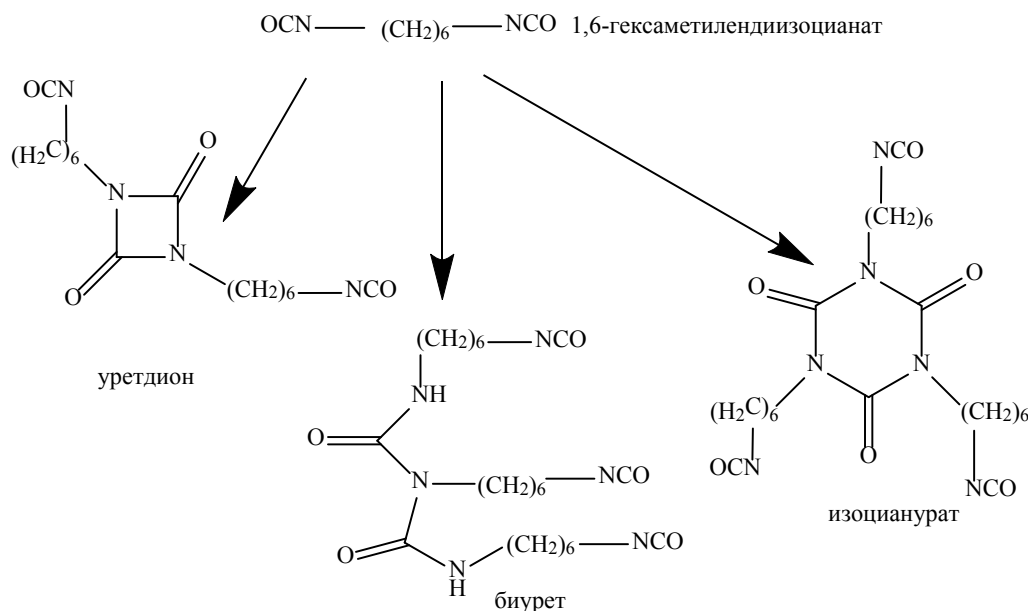


Схема 3
 Scheme 3

В качестве потенциально мезогенного фрагмента нами был выбран бифенил. Этот выбор обусловлен следующими обстоятельствами. Низкомолекулярные соединения на основе бифенила не проявляют ЖК-свойств [2]. В то же время полимерные соединения (полиэфир) с бифенилом в качестве мезогена формируют стабильные ЖК-фазы в широком температурном интервале [3, 4]. Способность полимерного состояния стабилизировать ЖК-поведение хорошо известна [9]. Это стимулировало нас синтезировать соединения с бифенильным фрагментом в качестве мезогена, в которых ЖК-состояние может быть стабилизировано за счет формирования межмолекулярных водородных связей [1]. Центром формирования водородных связей может выступать уретановая группа, получаемая взаимодействием спирта с изоцианатом. В качестве спиртовой компоненты с фрагментом бифенила были выбраны 6-[(4'-алкилокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)-окси]гексанола (II), и, как показано на схеме 2, синтезирован набор соединений III–X с различной

геометрией и дипольной архитектурой, от линейных до звездообразных.

Методами ДСК и поляризационной микроскопии было исследовано фазовое поведение полученных соединений. Эти данные приведены в таблице. Данные суммированы для второго нагрева и первого охлаждения в ячейке ДСК прибора.

Как следует из приведенных в таблице данных, ЖК-состояние наблюдается только у тех соединений, число потенциальных мезогенных фрагментов в которых больше двух, т.е. при приближении соединений к полимерному типу. Таким образом, соединения III и IV, строение которых аналогично димерам, несмотря на наличие фрагментов, способных к образованию межмолекулярных водородных связей, не способны к образованию жидкокристаллического состояния. Это может быть объяснено наличием слишком большой развязки между мезогенными фрагментами, длина которой в атомах составляет для соединения III 24, а для соединения IV даже 33.

Таблица. Мезоморфные свойства соединений III–X

Table. Mesomorphism of compounds III–X

Соединение	Cr		Sm1		Sm2		Iso		H
III	•					142	•	2-ой нагрев	60,5
IV	•					125	•	2-ой нагрев	59,3
V	•	84	•	94	•	124	•	2-ой нагрев	60,7
	•	82	•	92	•	121	•	1-ое охлаждение	
VI	•					119	•	2-ой нагрев	38,8
VII	•	80	•	84	•	125	•	2-ой нагрев	57,4
	•	78	•	82	•	122	•	1-ое охлаждение	63,4
VIII	•					125	•	2-ой нагрев	40,4
IX	•	95	•	101	•	111	•	2-ой нагрев	84,2
	•	80	•	99	•	106	•	1-ое охлаждение	
X	•	96	•			108	•	2-ой нагрев	79,8
	•	89	•			102	•	1-ое охлаждение	

Примечание: Cr – кристаллическая фаза; Sm1 – смектическая фаза 1; Sm2 – смектическая фаза 2; Iso – изотропная жидкость. Все температуры даны в градусах Цельсия. H – степень водородного связывания. Температуры фазовых переходов определены методом ДСК

Как показали исследования по синтезу ЖК-димеров, ЖК-состояние не наблюдается при длине развязки в 20 атомов даже для димеров с потенциально более мезогенным фрагментом, таким как цианобифенил [10]. Степень межмолекулярного водородного связывания H в исследуемых соединениях оценивалась следующим образом:

$$H = \frac{A_b}{A_f + A_b},$$

где A_b и A_f – есть поглощение водородносвязанных и свободных карбонильных групп в полосе валентных колебаний карбонильной группы уретанового фрагмента (ϵ_b и ϵ_f , коэффициенты экстинкции этих

полос принимаются равными, хотя обычно отношение ϵ_b/ϵ_f варьируется между 1 и 1,2 [11]). Значения A_b и A_f получали при деконволюции полосы валентных колебаний карбонильной группы уретановой связи, как это показано на рис. 3. Полученные значения H для всех синтезированных соединений приведены в таблице. Как можно видеть, при таком количестве мезогенных фрагментов даже высокая доля межмолекулярных водородных связей не приводит к появлению ЖК-состояния у димерных соединений. Картина существенно меняется при переходе к соединениям, содержащим три мезогенных фрагмента.

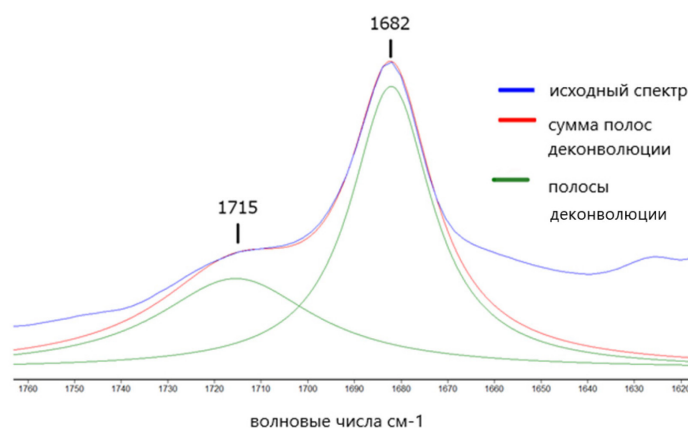


Рис. 3. Деконволюция полосы валентных колебаний карбонильной группы уретановой связи соединения III

Fig. 3. The deconvolution of carbonyl valence band of urethane group of compound III

Соединение **V** (подобное олигомеру полимера с мезогенными группами в боковой цепи) проявляет комплексный мезоморфизм по данным ДСК измерений (табл.) и поляризационной оптической микроскопии (рис. 4). Высокотемпературная смектическая фаза дает характерную для смектической А-фазы конфокальную текстуру, низкотемпературная фаза дает нехарактерную текстуру, что не позволяет определить тип мезофазы. Наличие смектической А-фазы характерно для полимеров с бифенилом в основной цепи и развязкой с нечетным числом метиленовых групп [3]. Таким образом, при наличии нечетного числа метиленовых групп в терминальной группе бифенила наблюдается определенная аналогия в фазовом поведении с полиэфиром с бифенилом в основной цепи. Соединение **VI** с гексильной терминальной группой у бифенила не проявляет мезоморфизма. При этом у него резко падает доля межмолекулярных водородных связей (табл.). Такой же эффект наблюдается и у соединения **VIII** со звездообразной структурой. Причина резкого падения доли межмолекулярных водородных связей при наличии гексильной терминальной

группы у бифенильного фрагмента не ясна и будет темой дальнейших исследований. В определенной мере этот эффект может быть связан с хорошо известным эффектом четности [12].

Остальные синтезированные нами соединения со звездообразным строением, содержащие три мезогенных фрагмента, проявляют смектический мезоморфизм (табл.). К сожалению, высокая вязкость расплава не позволяет получить текстуры (рис. 4), позволяющие надежно определить тип мезофазы. Тем не менее наблюдаемая для соединения **X** текстура близка к конфокальной (рис. 4, *e*), что позволяет предположить формирование смектической С-фазы, наблюдаемой также для полиэфиров с бифенилом в основной цепи и развязками с четным числом метиленовых групп [3]. Стоит отметить, что соединения с нечетным числом метиленовых групп в терминальной группе бифенила проявляют более богатый мезоморфизм, чем их аналог с четным числом метиленовых групп (табл.). Это может служить подтверждением эффекта четности, наблюдаемого и у их аналога с гексильной терминальной группой.

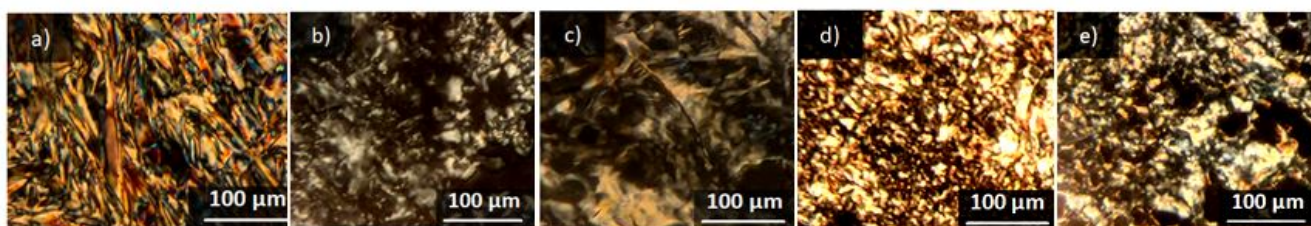


Рис. 4. Текстуры, наблюдаемые в поляризационном оптическом микроскопе для соединения **V** при температуре 122 °C (*a*) и 90 °C (*b*); для соединения **VII** при температуре 122 °C (*c*); для соединения **IX** при температуре 108 °C (*d*); для соединения **X** при температуре 106 °C (*e*)

Fig. 4. Optical textures of compound **V** at 122 °C (*a*) and 90 °C (*b*); compound **VII** at 122 °C (*c*); compound **IX** at 108 °C (*d*); compound **X** at 106 °C (*e*)

Выводы

1. Синтезирован ряд соединений с бифенилом в качестве мезогенного фрагмента и структурой, моделирующей ЖК-димеры, полимеры с мезогенными группами боковой цепи и звездообразной структурой.
2. Разработан подход к синтезу подобных соединений в мягких условиях и без сложной проце-

дуры очистки с количественным выходом, являющийся реализацией методов «click chemistry» для синтеза ЖК-соединений.

3. Показано, что для соединений с бифенилом в качестве мезогенного фрагмента ЖК-состояние наблюдается только в том случае, если число бифенилов в одном соединении составляет три, т.е. соединения оказываются подобными полиэфиром с бифенилом в качестве мезоген-

ного фрагмента, у которых наблюдается ЖК-поведение.

4. Определяющим фактором в формировании ЖК-состояния и смектического мезоморфизма у соединений с таким потенциально «слабым» мезогеном, как бифенил, является формирование межмолекулярных водородных связей.

Список источников / Reference

1. Lugger S.J.D., Houben S.J.A., Foelen Y., Debije M.G., Schenning A.P.H.J., Mulder D.J. Hydrogen-bonded supramolecular liquid crystal polymers: smart materials with stimuli-responsive, self-healing, and recyclable properties. *Chem. Rev.* 2022, **122** (5), 4946–4975. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00330.
2. Fundamentals of Liquid Crystals. *Handbook of Liquid Crystals* / eds. J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes. 2-nd ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2014, **1**, 944 p.
3. Guan S., Chen A. Influence of spacer lengths on the morphology of biphenyl-containing liquid crystalline block copolymer nanoparticles via polymerization-induced self-assembly. *Macromolecules*, 2020, **53**, 6235–6245. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00959.
4. Cigl M., Hampl F., Svoboda J., Podoliak N., Stulov S., Kohout M., Novotná V. Laterally substituted biphenyl benzoates – synthesis and mesomorphic properties. *Liq. Cryst.*, 2021, **48**, 526–536. DOI: 10.1080/02678292.2020.1794069.
5. Aguirresarobe R.H., Nevejans S., Reck B., Irusta L., Sardon H., Asua J.M., Ballard N. Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry. *Prog. Polym. Sci.*, 2021, **114**, 101362. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101362.
6. Thomas S., Datta J., Hoponiuk J.T., Raghunadhan A. Polyurethane polymers: Composites and nanocomposites. Elsevier: Amsterdam, 2017. 634 p.
7. Yildirim E., Yurtsever M., Yilgor E., Yilgor I., Garth L., Wilkes G.L. Temperature dependent changes in the hydrogen bonded hard segment network and microphase morphology in a model polyurethane: experimental and simulation studies. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2018, **56**, 182–192. DOI: 10.1002/polb.24532.
8. Battigelli A., Almeida B., Shukla A. Recent advances in biorthogonal click chemistry for biomedical applications. *Bioconjugate Chem.*, 2022, **33** (2), 263–271. DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.1c00564.
9. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н. А. Платэ. М.: Химия, 1988. 416 с. [Liquid crystal polymers / ed. by N.A. Plate. Moscow: Chemistry, 1988, 416 p. (in Russ.)].
10. Imrie C.T., Luckhurst G.R. Liquid crystal dimers and oligomers. *The handbook of liquid crystals* / eds. by J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H.F. Gleeson, P.W. Raynes. 2-nd ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2014, **7**, 137–210. DOI: 10.1002/9783527671403.hlc108.
11. Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И. Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М.: Красанд, 2013. 352 с. [Burmistrov V.A., Aleksandriysky V.V., Koifman O.I. Hydrogen bonding in thermotropic liquid crystals. M.: Krasand, 2013. 352 p. ISBN 978-5-396-00541-9 (in Russ.)].
12. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Zuev V.V., Didenko S.A. The effect of the length of flexible chain fragments on electrooptical properties of mesophase formed by chain molecules. *Vysokomol. Soed. Ser. A & B*, 1995, **37**, 1255–1264.

Вклад авторов:

¹Горбачев С. А. – проведение экспериментов.

²Зуев В. В. – постановка задачи и обсуждение результатов.

Contribution of the authors:

¹Gorbachev S. A. – conducting experiments.

²Zuev V. V. – problem statement, discussion of the results.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid> – нет

²<https://orcid.org/0000-0002-5366-6143>

Поступила 9.02.2022, одобрена 17.11.2022, принята 6.12.2022
Received 9.02.2022, approved 17.11.2022, accepted 6.12.2022