

УДК 547.571+532.783

В. В. Александрийский^{1,2}, С. А. Кувшинова¹, Е. В. Бобрицкая¹, К. М. Литов¹, В. А. Бурмистров^{1,2}

МЕЗОГЕННЫЕ 4-АЛКОКСИ- И 4-(ω -ГИДРОКСИАЛКИЛОКСИ)-4'-(2,2-ДИЦИАНОЭТЕНИЛ)АЗОБЕНЗОЛЫ. IV. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

¹НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Шереметевский пр-т, д. 7, 153000 Иваново, Россия. E-mail: nmr@isuct.ru

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ул. Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия

С использованием квантово-химических расчетов по методу DFT (B3LYP/6-311G(d, p)) изучена структура мезогенных 4-алкокси- и 4-(*n*-гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтинил)азобензолов (*n* = 6,9,10). Для 4-гексилокси-4'-(2,2-дицианоэтинил)азобензола оптимизированы четыре основные конфигурации молекул с различным расположением алкильных заместителей и дицианоэтинилового фрагмента относительно длинной молекулярной оси. Установлена устойчивая корреляция теоретических химических сдвигов ЯМР ¹³C и ¹H, рассчитанных методом GIAO и экспериментальных величин, подтверждающая адекватность квантово-химических расчетов. Методами DFT и AM1 рассчитаны дипольные моменты и электронная поляризуемость 4-алкокси- и 4-(*n*-гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтинил)азобензолов. Показано, что полуэмпирические расчеты позволяют получить значения дипольных моментов, хорошо согласующихся с экспериментальными величинами.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, анизотропия поляризуемости, дипольные моменты, квантовая химия, ЯМР.

V. V. Aleksandriyskiy^{1,2}, S. A. Kuvshinova¹, E. V. Bobrickaya¹, K. M. Litov¹, V. A. Burmistrov^{1,2}

MESOGENIC 4-ALKOXY AND 4-(ω -HYDROXYALKYLOXY)-4'-(2,2-DICYANOETHENYL)AZOBENZENES. IV. QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

¹Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky av., 7, 153000 Ivanovo, Russia. E-mail: nmr@isuct.ru

²G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Academicheskaya str., 1, 153045 Ivanovo, Russia

The structure of the mesogenic 4-alkoxy- and 4-(*n*-hydroxyalkyloxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzene (*n* = 6,9,10) was studied by the quantum-chemical calculations(DFT (B3LYP / 6-311G (d, p))). Four basic molecular configurations of 4-hexyloxy-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzene with a different arrangement of the alkyl substituent and dicyanoethenyl group against the long molecular axis were optimized. Calculations adequacy was confirmed by the durable correlation between the experimental and calculated by GIAO method ¹³C chemical shifts. The dipole moments and the electronic polarizability of 4-alkoxy and 4-(ω -hydroxyalkyloxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzene were calculated by DFT and AM1 methods. It is shown that semi-empirical calculations allow to obtain the values of the dipole moments consistent with the experimental values.

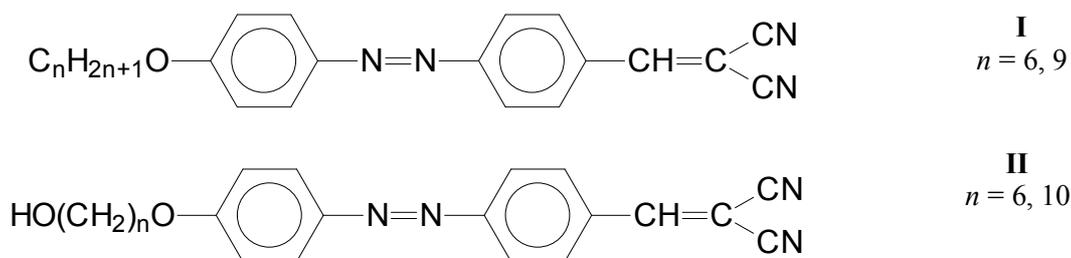
Key words: liquid crystals, anisotropy of polarizability, dipole moments, quantum chemistry, NMR.

Введение

Среди жидкокристаллических материалов особое место занимают мезогены, применяемые в электрооптических устройствах отображения информации. Одной из проблем, требующих решения, является снижение управляющих напряжений электрооптических ячеек за счет уменьшения порога переориентации ЖК, которое можно осуществить, увеличивая его диэлектрическую анизотропию и поддерживая другие эксплуатационные характеристики на приемлемом уровне. Эти задачи могут быть реализованы как средствами молекулярного дизайна [1], так и модификацией существующих ЖК различного рода полярными добавками, как жидкокристаллического, так и немезоморфного

характера [2]. Так, в работе [3] было показано, что существенно повысить анизотропию диэлектрической проницаемости без заметного ухудшения вязкоупругих характеристик можно за счет введения небольших количеств сильнополярных немезогенных динитрилов. В то же время введение немезогенов, как правило, сопровождается снижением термостабильности мезофазы [2]. В связи с этим представляет интерес создание потенциально мезогенных соединений, содержащих сильнополярные фрагменты, близкие по геометрической анизотропии к большинству ЖК, которые могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок.

Ранее нами были синтезированы и изучены 4-алкилокси- (I) и 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензолы (II) [4,5]:



Было показано, что присутствие в структуре двух сильнополярных цианогрупп приводит к увеличению молекулярного дипольного момента по сравнению с моно-цианозамещенными азобензолами и цианобифенилами [5]. Кроме того наличие гидроксильной группы в структуре II может приводить к образованию межмолекулярных Н-комплексов и изменению физико-химических свойств материала [6, 7].

В представляемой работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование структуры данных соединений с использованием квантово-химических расчетов. Для проверки адекватности используемой модели расчета использованы расчетные спектры ЯМР ^{13}C и ^1H изученных молекул, которые сопоставляли с экспериментальными данными. В работах [8, 9] была показана устойчивая корреляция между химическим сдвигом в экспериментальных и квантовохимически рассчитанных спектрах ЯМР ^{13}C , что позволяет использовать расчеты для структурной идентификации синтезируемых

жидких кристаллов методом ЯМР, а также для отнесения сигналов в сложных спектрах ЯМР.

Эксперимент и метод расчета

Спектры ^{13}C и ^1H ЯМР растворов соединений I, II в дейтерированном хлороформе получены на спектрометре Bruker Avance III-500. Отнесение сигналов в спектрах выполнено с использованием двумерных спектров COSY H-H, HSQC ^{13}C - ^1H , HMBSC ^{13}C - ^1H .

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) [10] с использованием программы PCGAMESS/Firefly [11]. Оптимизация геометрии молекул получена с использованием метода B3LYP/6-311G(d,p) [12, 13]. Поляризуемость молекул и дипольные моменты рассчитаны методами DFT и AM1 [14]. Константы экранирования ядер ^{13}C и ^1H рассчитаны методом GIAO [15]. Из констант экранирования пересчитывали химические сдвиги ядер относительно TMS: $\sigma(^{13}\text{C}) = 184,4709$, $\sigma(^1\text{H}) = 32,0043$, рассчитанные в том же базисе.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе была выполнена оптимизация фрагментов исследуемых молекул без терминальных алкилоксиагентов. На рисунке 1 представлены две наиболее вероятные конфигурации фрагментов (А, В) с разным расположением дицианоэтиловых групп относительно расположения азогруппы. Анализ расчетных параметров

данных структур показывает, что дицианоэтиловые фрагменты лежат в плоскости ароматического ядра азобензола и практически равновероятны по величинам энергии, имеют близкие величины дипольных моментов и средней поляризуемости. При этом структура В имеет несколько большую анизотропию молекулярной поляризуемости $\Delta\alpha$ (табл. 3).

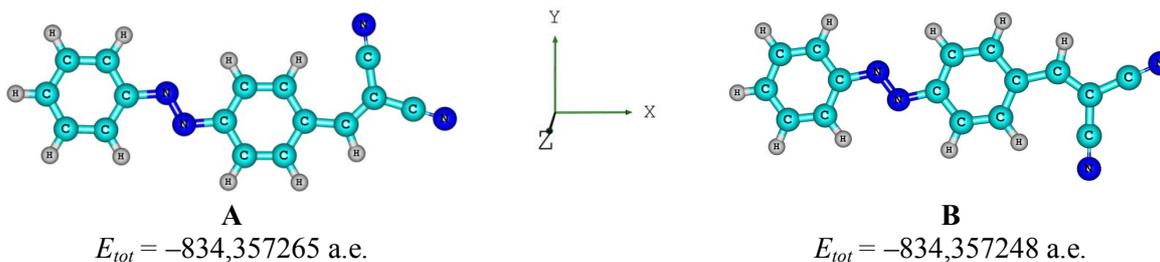


Рис. 1. Структура (2,2-дицианоэтил)азобензола (DFT)

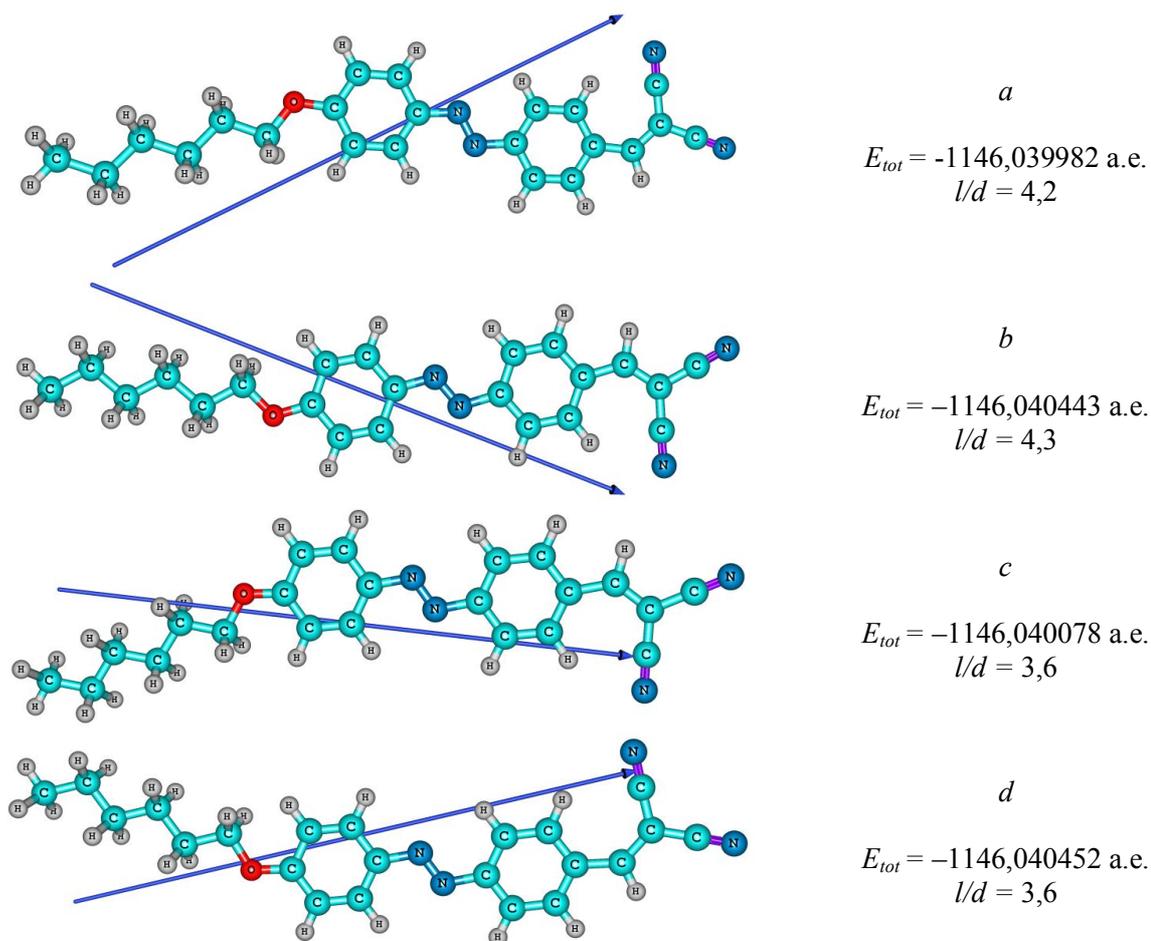
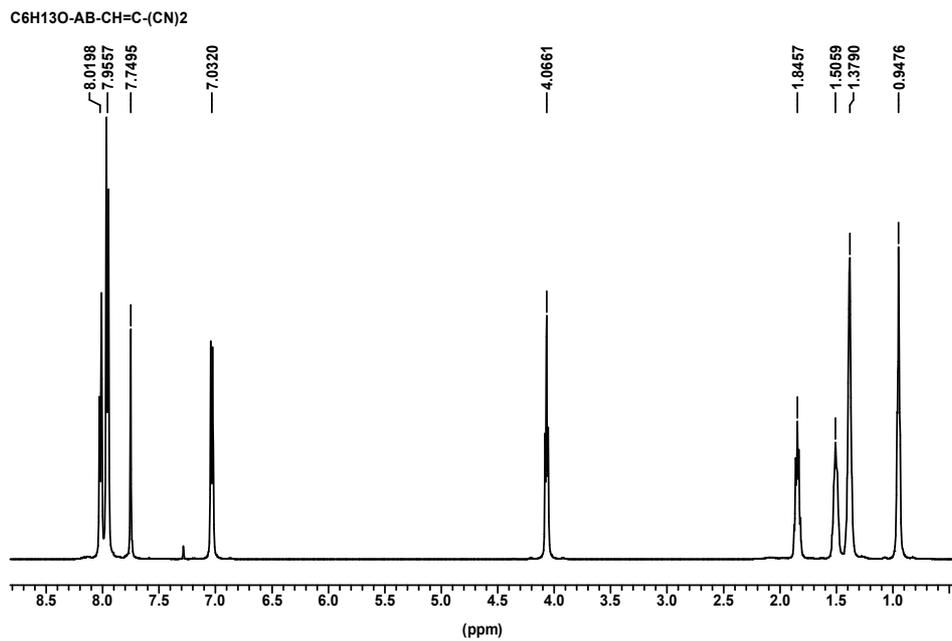
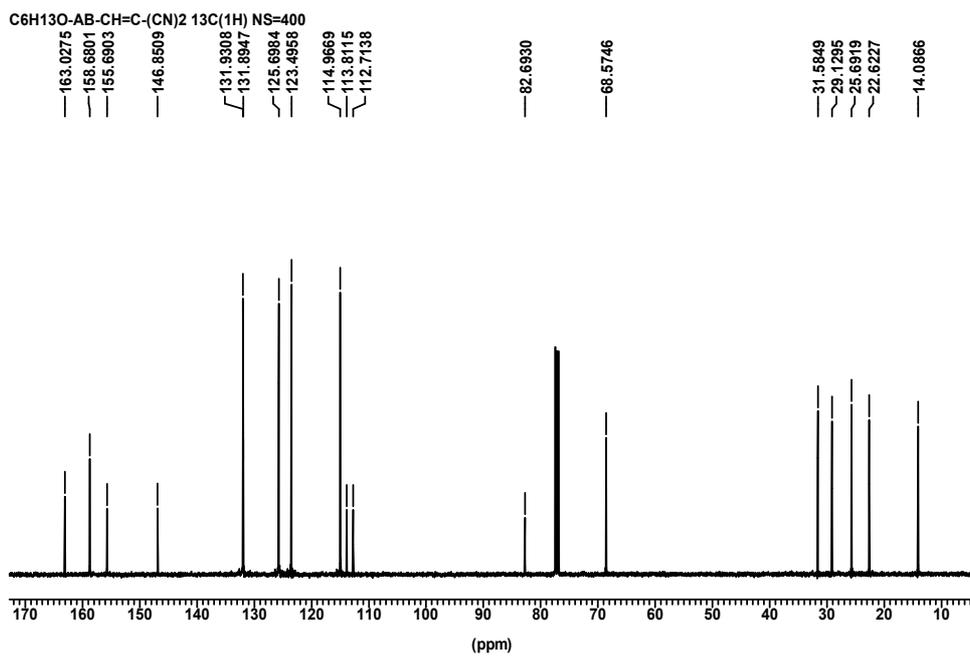


Рис. 2. Оптимизированные(DFT) структуры 4-гексилокси-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензола (стрелкой показано направление молекулярного дипольного момента)



a



b

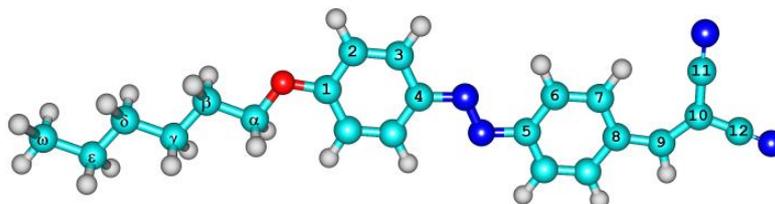
Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (a) и ^{13}C 4-гексилокси-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензола (б) в CDCl_3

Для 4-гексилокси-4'-(2,2-дицианоэтинил)азобензола (**I-6**) были оптимизированы четыре основные конфигурации молекул с различным расположением алкильных заместителей и дицианоэтинилового фрагмента относительно длинной молекулярной оси. При этом все структуры близки по энергиям (рис. 2), но отличаются по геометрической анизотропии (l/d). Структуры a , b более предпочтительны для образования жидкокристаллической фазы. Для оценки адекватности расчетов необходимо привлечение экспериментальных данных. Мы использовали экспериментальные химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H . На рисунке 3 приведены спектры **I-6** в дейтерированном хлороформе. Для оптимизированных структур методом GIAO в том же базисе (V3LYP/6-311G(d, p)) были рассчитаны константы магнитного экранирования, из которых определяли химические сдвиги ядер углерода и протонов.

Химические сдвиги быстро обменивающихся атомов углерода усредняли между собой.

В таблице 1 представлены теоретические и экспериментальные химические сдвиги ядер углерода ^{13}C . Для рассмотренных молекул наблюдается устойчивая корреляция между расчетными и экспериментальными химическими сдвигами (табл. 1, 2). В таблице 2 данная корреляция представлена в виде коэффициентов линейной аппроксимации ($\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{calc}} * a + b$) и коэффициентов корреляции R^2 . Это свидетельствует, на наш взгляд, о том, что расчет достаточно хорошо воспроизводит изменение электронной плотности в молекуле. Ранее нами было показано это для мезогенных азометинов [6, 7]. Необходимо отметить, что абсолютные значения химических сдвигов, полученные из квантовохимических расчетов, несколько выше экспериментальных.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные химические сдвиги (м.д.)
4-гексилокси-4'-(2,2-дицианоэтинил)азобензола



N	a		b		c		d		CDCl ₃	
	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H
1	172,104	–	172,179	–	172,142	–	171,943	–	163,03	–
2	118,811	7,102	118,908	7,067	118,797	7,094	118,575	7,288	114,97	7,04
3	132,431	8,320	133,187	8,296	132,498	8,316	132,729	8,321	123,49	7,95
4	153,395	–	153,627	–	153,420	–	153,335	–	146,85	–
5	161,664	–	161,487	–	161,468	–	161,654	–	155,7	–
6	129,105	8,281	129,029	8,298	129,072	8,296	128,993	8,279	125,7	7,96
7	139,042	8,397	139,138	8,388	139,171	8,394	139,001	8,395	131,93	8,02
8	139,459	–	139,449	–	139,409	–	139,409	–	131,89	–
9	165,191	7,510	165,597	7,510	165,391	7,510	165,295	7,557	158,68	7,75
10	85,414	–	85,491	–	85,360	–	85,386	–	82,69	–
11	117,317	–	117,357	–	117,369	–	117,374	–	112,71	–
12	118,222	–	118,236	–	118,209	–	118,255	–	113,81	–
α	73,478	3,924	73,300	3,901	73,501	3,886	76,269	4,027	68,57	4,07
β	35,071	1,983	35,576	1,995	35,423	1,999	35,307	2,035	29,12	1,85
γ	31,792	1,340	31,282	1,299	31,648	1,313	31,688	1,370	25,69	1,50
δ	38,099	1,399	38,720	1,445	38,425	1,441	38,427	1,448	31,58	1,39
ϵ	30,143	1,447	29,499	1,408	29,406	1,431	29,510	1,456	22,62	1,38
ω	16,751	1,043	17,211	1,092	16,747	1,067	16,775	1,075	14,09	0,95

Это связано с разными условиями в эксперименте (раствор) и при расчетах (газовая фаза). Наименее точно воспроизводятся химические сдвиги атомов углерода 7, 8, 9. Возможно, это связано с особенностями конформационного состояния молекул. В то же время анализ химических сдвигов для фрагментов молекул А, Б (рис. 1) с разной ориентацией дицианоэтениловой группы показал идентичные результаты. Для остальных

мезогенных соединений I-9, II-6, II-10 выполнена оптимизация геометрии в конфигурации А с *транс*-конформацией алкильного заместителя как наиболее предпочтительной для молекул мезогенов в условиях анизотропного окружения, рассчитаны дипольные моменты, поляризуемость и ее анизотропия (табл. 3), а также рассчитаны теоретические спектры ЯМР ^{13}C , которые коррелируют с экспериментальными (табл. 2).

Таблица 2. Корреляция теоретических и экспериментальных спектров ЯМР $\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{calc}} * a + b$

		a	b	R ²
I-6a	^{13}C	0,9886	- 4,6263	0,9988
	^1H	0,9706	+ 0,0555	0,9965
I-6b	^{13}C	0,9880	- 4,6539	0,9987
	^1H	0,9724	+ 0,0511	0,9961
I-6c	^{13}C	0,988	- 4,5619	0,9988
	^1H	0,9712	+ 0,0526	0,9961
I-6d	^{13}C	0,9901	- 4,911	0,9987
	^1H	0,971	+ 0,0092	0,9971
I-9a	^{13}C	0,9967	- 5,7665	0,9988
	^1H	0,9697	+ 0,0441	0,9975
II-6a	^{13}C	0,9872	- 4,3238	0,9945
	^1H	0,9654	+ 0,1293	0,9966
II-10a	^{13}C	0,9997	- 6,1527	0,9989
	^1H	0,9654	+ 0,0531	0,9974

Таблица 3. Дипольные моменты и поляризуемость ^{a)} по данным квантово-химических расчетов

	μ_x	μ_y	μ_z	μ, D	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
A	-7,33 (-4,66) ^{b)}	-2,84 (-2,25)	-0,03 (-0,03)	7,86 (5,17)	78,7 (61,0)	29,8 (27,5)	11,8 (4,3)	40,1 (31,0)	57,9 (45,2)
B	-7,81 (-5,05)	-1,95 (-1,70)	-0,03 (-0,03)	8,05 (5,33)	80,6 (63,0)	28,9 (26,4)	11,8 (4,3)	40,4 (31,2)	60,3 (47,7)
I-6a	-10,71 (-6,53)	-3,29 (-2,99)	-0,13 (-0,07)	11,20 ^{c)} (6,82)	112,6 (81,7)	38,7 (33,9)	20,6 (10,9)	57,3 (42,2)	82,9 (59,3)
I-6b	-11,24 (-6,95)	-2,74 (-2,68)	0,00 (0,00)	11,57 (7,44)	115,7 (84,5)	37,4 (32,5)	20,6 (10,9)	57,9 (42,6)	86,7 (62,9)
I-6c	-10,49 (-6,32)	1,98 (1,27)	-0,02 (-0,03)	10,68 (6,45)	113,2 (82,1)	39,2 (34,3)	20,6 (10,9)	57,7 (42,4)	83,4 (59,5)
I-6d	-9,88 (-5,87)	2,77 (1,66)	0,10 (0,11)	10,26 (6,10)	111,4 (81,1)	39,7 (34,5)	20,6 (10,9)	57,2 (42,2)	81,3 (58,4)
I-9a	-10,96 (-6,70)	-2,64 (-2,65)	-0,14 (-0,09)	11,27 (7,20)	120,2 (86,0)	24,7 (14,0)	44,0 (37,6)	63,0 (45,9)	85,8 (60,1)
II-6a	-11,14 (-6,60)	-1,83 (-1,48)	-0,25 (-0,21)	11,29 (6,77)	113,5 (82,8)	20,8 (11,0)	39,2 (34,4)	57,8 (42,7)	83,5 (60,1)
II-10a	-11,41 (-6,79)	-0,97 (-0,97)	-0,19 (-0,15)	11,45 (6,87)	123,6 (88,4)	26,3 (15,1)	46,1 (39,3)	65,3 (47,6)	87,4 (61,2)

^{a)} - [10²⁴ см³]; ^{b)} - в скобках расчет по методу AM1 ^{c)} - $\mu_{\text{exp}}=7,06 \text{ D}$ [5]

Анализ величин поляризуемости и дипольных моментов исследуемых соединений показывает слабое влияние на анизотропию молекулярной поляризуемости гидроксильной группы в терминальном заместителе (2,2-дицианоэтил) азобензола. При этом тотальные дипольные моменты обоих соединений практически одинаковы. Отметим также, что расчетная величина дипольного момента исследуемых молекул **I-6**, полученная по методу DFT, завышена по сравнению с экспериментальными [5] на 4 D. В работах [16, 17] аналогичные результаты были получены для моно-циано-производных мезогенов, производных бифенила и фенилциклогексана. В то же время полуэмпирические расчеты методом AM1 позволяют получить значения дипольных моментов, близкие к экспериментальным величинам [16, 18]. В связи с этим нами были рассчитаны дипольные моменты и поляризуемость дицианоэтилазобензолов (**I, II**) методом AM1 (табл. 3). В целом следует отметить достаточно высокие значения дипольных моментов и поляризуемости молекул. Это позволяет рассматривать дицианоэтилазобензолы (**I, II**) как потенциальные допирующие добавки к жидкокристаллическим смесям.

Выводы

Методом B3LYP/6-311G(*d, p*) оптимизирована геометрия и рассчитаны дипольные моменты и электронная поляризуемость 4-алкокси- и 4-(*n*-гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензолов. Получены экспериментальные спектры ЯМР ^{13}C и ^1H . Установлена корреляция между экспериментальными и расчетными (DFT, GIAO) химическими сдвигами ядер углерода ^{13}C и протонов ^1H .

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5844.2013.3.

Экспериментальные спектры ЯМР получены на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Список литературы / References

1. Kelly S. M., O'Neill M. Liquid crystals for electro-optic applications // Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices / ed. H. S. Nalwa. Academic Press, 2000. Vol. 7: Liquid Crystals, Display and Laser Materials. Chapter 1. P. 1–66.
2. Александрійская Е. В., Кувшинова С. А., Новиков И. В., Александрійский В. В., Тарарыкина Т. В., Майзлий В. Е., Бурмистров В. А. Особенности влияния немезоморфных замещенных бензонитрилов на диэлектрические свойства жидкокристаллических циано-бифенилов // Журнал физической химии. 2008. Т. 82, № 7. С. 1364–1367. [Aleksandriyskaya E. V., Kuvshinova S. A., Novikov I. V., Aleksandriyskiy V. V., Tararykina T. V., Maizlish V. E., Burmistrov V. A. Effects of nonmesomorphic substituted benzonitriles on the dielectric properties of cyanobiphenyl liquid crystals // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2008. Vol. 82, № 7. P. 1211–1214].
3. Shin-Tson Wu, Qing T. Zhang and Seth Marder High Dielectric Dopants for Low Voltage Liquid Crystal Operation // Jap. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37, № 10B. P. L1254–L1258.
4. Литов К. М., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Александрійский В. В., Потемкина О. В., Кофман О. И. Мезогенные 4-алкокси- и 4-(*n*-гидроксиалкокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензолы. I. Синтез методом бескаталитической конденсации Кневенагеля и спектральные характеристики // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 2. С. 5–12. [Litov K. M., Kuvshinova S. A., Burmistrov V. A., Aleksandriyskiy V. V., Potemkina O. V., Koifman O. I. Mezogennye 4-alkoksi- i 4-(*n*-gid-roksialkoksi)-4'-(2,2-ditsianoetenil) azobenzoly. I. Sintez metodom beskataliticheskoy kondensatsii Knevenagelya i spektral'nye kharakteristiki (Mesogenic 4-alkoxy and 4-(*n*-hydroxyalkoxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzenes. I. Synthesis by noncatalytic Knoevenagel condensation method and spectral characteristics) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2013. Iss. 2. P. 5–12 (in Russian)].
5. Литов К. М., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Потемкина О. В., Бурмистров В. А., Кофман О. И. Мезогенные 4-алкокси- и 4-(*n*-гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензолы. II. Мезоморфные свойства, дипольные моменты, термический анализ // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3. С. 5–13. [Litov K. M., Novikov I. V., Kuvshinova S. A., Potemkina O. V., Burmistrov V. A., Koifman O. I. Mezogennye 4-alkoksi- i 4-(*n*-gidroksialkiloksi)-4'-(2,2-ditsianoetenil) azobenzoly. II. Mezomorfnye svoystva, dipol'nye momenty, termicheskiy analiz (Mesogenic 4-alkoxy- and 4-(*n*-hydroxyalkyloxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzenes. II. Mesomorphic properties, dipole moments and thermal analysis // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2013. Iss. 3. P. 5–13 (in Russian)].

6. Бурмистров В. А., Завьялов А. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Александрийский В. В. Диэлектрические свойства и ориентационная упорядоченность 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов // Журнал физической химии. 2005. Т. 79, № 9. С. 1709–1712. [*Burmistrov V. A., Zav'yalov A. V., Novikov I. V., Kuvshinova S. A., Aleksandriyskiy V. V.* Dielectric properties and orientational order of 4-(ω -hydroxyalkoxy)-4'-cyanobiphenyls // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2005. Vol. 79, № 9. P. 1518–1521].
7. Бурмистров В. А., Завьялов А. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Александрийский В. В. Плотность и реологические свойства жидкокристаллических 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов // Журнал физической химии. 2005. Т. 79, № 1. С. 142–145. [*Burmistrov V. A., Zav'yalov A. V., Novikov I. V., Kuvshinova S. A., Aleksandriyskiy V. V.* Rheological properties and density of liquid-crystal 4-(ω -hydroxyalkoxy)-4'-cyanobiphenyls // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2005. Vol. 79, № 1. P. 130–132].
8. Журко Г. А., Бурмистров В. А., Александрийский В. В. Использование квантовохимических расчетов для изучения молекулярной структуры некоторых нематических оснований Шиффа // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1–2. С. 13–22. [*Zhurko G. A., Burmistrov V. A., Aleksandriyskiy V. V.* Ispol'zovanie kvantovokhimiicheskikh raschetov dlya izucheniya molekulyarnoy struktury nekotorykh nematicheskikh osnovaniy Shiffa (Use of quantum chemistry calculations to establish molecular structure of some nematic Schiff bases) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie* (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2005. Iss. 1–2. P. 13–22 (in Russian)].
9. Журко Г. А., Александрийский В. В., Бурмистров В. А. Конформационное состояние производных бензилиденанилина по данным неэмпирических расчетов и спектроскопии ЯМР // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47, № 4. С. 642–647. [*Zhurko G. A., Aleksandriyskiy V. V., Burmistrov V. A.* Conformational state of benzilidene aniline derivatives from ab initio calculation and NMR spectroscopy data // *Journal of Structural Chemistry*. 2006. Vol. 47, № 4. P. 622–628].
10. Parr R. G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N. Y., Oxford University Press, 1989. 333 p.
11. Granovsky A. A. URL : <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648–5652. URL : <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>
13. Raghavachari K., Pople J. A., Replogle E. S., Head-Gordon M. Fifth order Moeller-Plesset perturbation theory: comparison of existing correlation methods and implementation of new methods correct to fifth order // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 5579–5586. (DOI: 10.1021/j100377a033)
14. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107, № 13. P. 3902–3909.
15. Ditchfield R. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts // *Mol. Phys.* 1974. Vol. 27, № 4. P. 789–807. (DOI: 10.1080/00268977400100711)
16. Demus D., Inukai T. Calculation of molecular, dielectric and optical properties of 4-*n*-pentyl-4'-cyano-biphenyl(5CB) // *Liq. Cryst.* 1999. Vol. 26, № 9. P. 1257–1266. (DOI: 10.1080/026782999203922)
17. Eikelschulte F., Yakovenko S. Y., Paschek D., Geiger A. Electrostatic properties of cyano-containing mesogens // *Liq. Cryst.* 2000. Vol. 27, Iss. 9. P. 1137–1146. (DOI: 10.1080/02678290050121971)
18. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Кофман О. И. Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М.: КРАСАНД, 2013. 352 с. [*Burmistrov V. A., Aleksandriyskiy V. V., Koifman O. I.* Vodorodnaya svyaz' v termotropnykh zhidkikh kristallakh (Hydrogen bonding in thermotropic liquid crystals). М.: KRASAND, 2013. 352 p. (in Russian)].

Поступила в редакцию 17.10.2014 г.