

УДК 532.783

*О. Б. Аكوпова, С. М. Пестов**

УСПЕХИ В КОНСТРУИРОВАНИИ И СИНТЕЗЕ ХИРАЛЬНЫХ ДИСКОТИЧЕСКИХ МЕЗОГЕНОВ

PROGRESS IN THE DESIGN AND SYNTHESIS OF CHIRAL DISCOTIC MESOGENS

Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов,
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: akorov@dsn.ru

*Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), 119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Проанализированы результаты исследований за последние 10 лет по индукции хиральности в ахиральных дискотических мезогенах, конструированию и синтезу дискотических мезогенов с надмолекулярной хиральностью.

Ключевые слова: *хиральные дискотические мезогены, методы индукции хиральности, моделирование, прогноз мезоморфизма, синтез, производные трифенилена.*

The results of studies of the induction of chirality in achiral discotic mesogens, the design and the synthesis of discotic mesogens with supramolecular chirality over the last 10 years have been analyzed.

Key words: *chiral discotic mesogens, methods of induction of chirality, simulation, prediction of mesomorphism, synthesis, triphenylens derivatives.*

Хиральность присуща огромному числу биологических объектов и имеет большое значение для роста и функционирования основной массы живых существ, определяет многие физические явления. Молекулярная и надмолекулярная хиральность представляет интерес и для создания новой приборной базы nanoиндустрии.

В настоящее время многие исследователи активно занимаются дизайном новых хиральных мезогенных функциональных материалов, в том числе на основе хиральных дискотических мезогенов (ХДМ), поскольку они имеют широкие перспективы применения как одномерные проводники и фотопроводники, материалы для нелинейной оптики, как люминесцентные материалы, компенсаторные пленки и т. д. [1 – 7]. Конструирование таких систем включает в себя синтез индивидуальных ХДМ, а также формирование супрамолекулярных хиральных ансамблей с геликоидальным или нематическим упорядочением за счет действия различных движущих сил (донорно-акцепторных взаимодействий (Д/А), водородных связей (ВС), координацией металлами (КМ), фотоиндукцией и пр.).

В статье основное внимание уделено двум аспектам: различным способам индукции надмолекулярной хиральности в ахиральных дискотических мезогенах и конструированию и синтезу индивидуальных ХДМ. Сначала рассмотрим различные варианты создания мезогенных хиральных надмолекулярных структур с нематическим или геликоидальным упорядочением за счет индукции хиральности мезофазы.

Колончатые жидкие кристаллы представляют мощный инструмент для формирования геликоидальных надмолекулярных ансамблей, в которых закрученные колонки организованы в объеме в двумерноупорядоченные структуры (термотропные жидкие

кристаллы), либо в присутствии растворителей – в лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК). Когда винтовая организация асимметрична относительно преобладающего направления закрутки, тогда *Col*-мезофазы могут проявлять надмолекулярную хиральность.

На схеме 1 показаны возможные варианты создания хиральных мезогенных колончатых ансамблей за счет использования химии нековалентных взаимодействий (индукция хиральности).



Схема 1

Это позволяет управлять процессами самосборки и самоорганизации, а ЖК-состояние, дополнительно дает возможность комбинации таких взаимодействий, приводящих к контролю геометрии и ориентации супрамолекулярных ансамблей, что очень важно для их практического использования. Роль *водородных связей* в образовании *Col*-надмолекулярных ЖК-структур с геликоидальным упорядочением показана на примере производных меламина с комбинированной периферией, включающей хиральные фрагменты (рис. 1) [8].

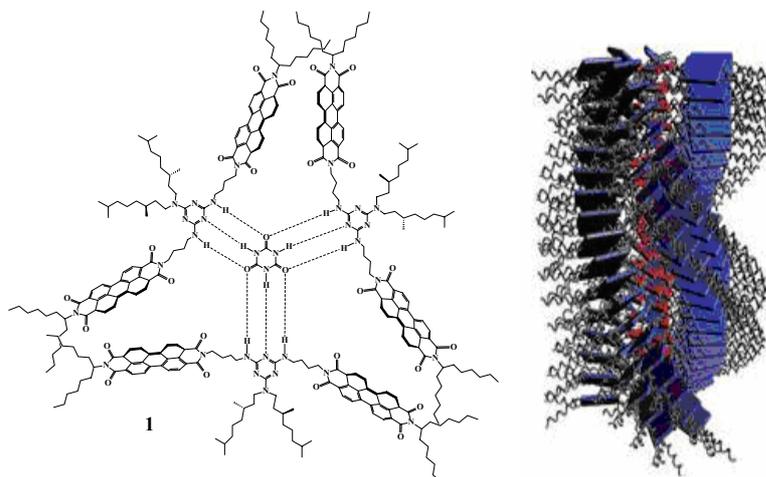


Рис. 1. Схематическое представление предполагаемой колончатой геликоидальной структуры, сформированной супрамолекулярным комплексом (1), состоящим из меламина (центральное ядро), который связан с периферийным окружением, состоящим из банановидных хиральных единиц [8]

Интересно отметить, что подобный же комплекс (2), сформированный с помощью ВС из меламина и банановидных хиральных азобензолсодержащих соединений,

также может образовать в мезофазе хиральные геликоидальные колончатые надмолекулярные упаковки, но только при дополнительном воздействии на него циркулярно поляризованного света с длиной волны 488 нм (фотоиндукция) (рис. 2) [9].

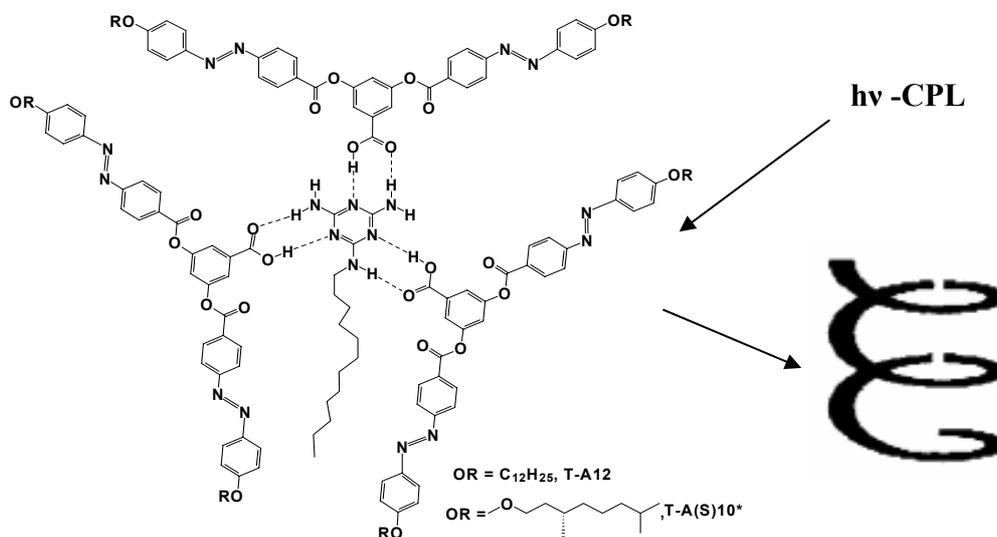


Рис. 2. Фотоиндукция хиральной геликоидальной мезофазы облучением циркулярно поляризованным светом (CPL) с длиной волны 488 нм комплекса (2) [9]

Действие *аполярного хирального растворителя* R(-)-2,6-диметилоктана на ахиральный дискотический мезоген (3)-ДМ-1 приводит к самосборке последнего в хиральный колончатый ансамбль (рис. 3) [10].

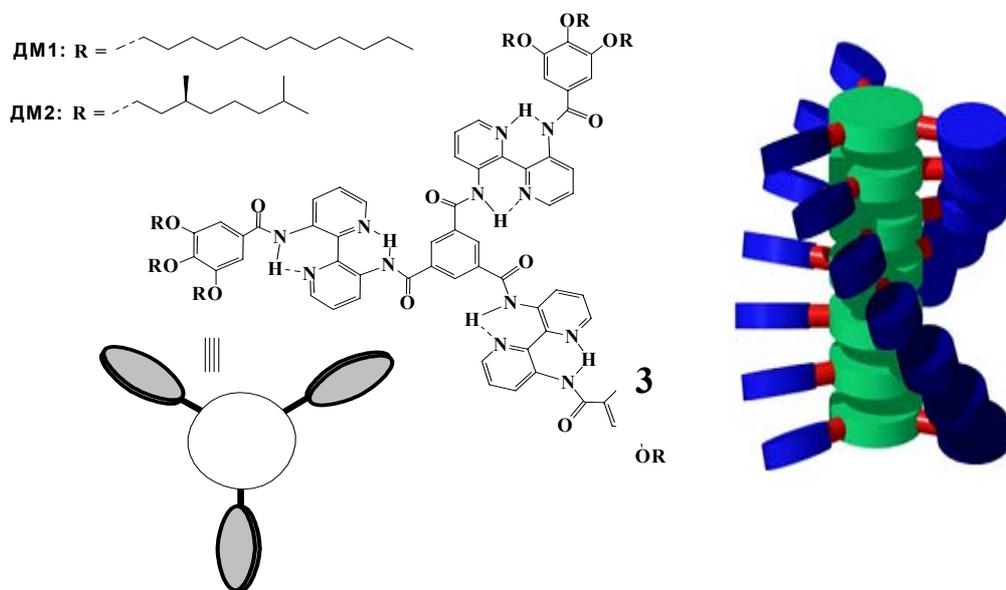


Рис. 3. Модель хирального колончатого ансамбля, полученного при действии аполярного хирального растворителя на ахиральный дискотический мезоген ДМ-1 (3) [10]

Но соединение (3)-ДМ-2, включающее по периферии молекулы хиральные заместители, не склонно к проявлению хирального мезоморфизма.

Первый пример лиотропной хиральной нематической фазы в неполярном органическом растворителе, индуцированной под воздействием хиральных комплексов переноса заряда: дискообразный тетра-палладий органил + энантиомер π -кислотный акцептор электронов ТАРА (+) или (-) в эквимольном соотношении, приведен в работе [11].

Хиральность в дискотических мезогенах может быть индуцирована с помощью допирования малыми немезогенными хиральными молекулами, которые участвуют в донорно-акцепторном взаимодействии с ДМ (например, как с полимером (4), рис. 4) [12].

Геликоидальная структура мезофазы (рис. 5) наблюдается также под воздействием акцептора электронов ЖК-производного периленбисимида (рис. 5, соединение (7)) на донор электронов гексазамещенный разветвленными ахиральными цепями гексабензокоронен (6в). На этом же рисунке приведены производные гексабензокоронена (6а, б), которые формируют в мезофазе хиральные структуры под влиянием стерических факторов [13 – 15].

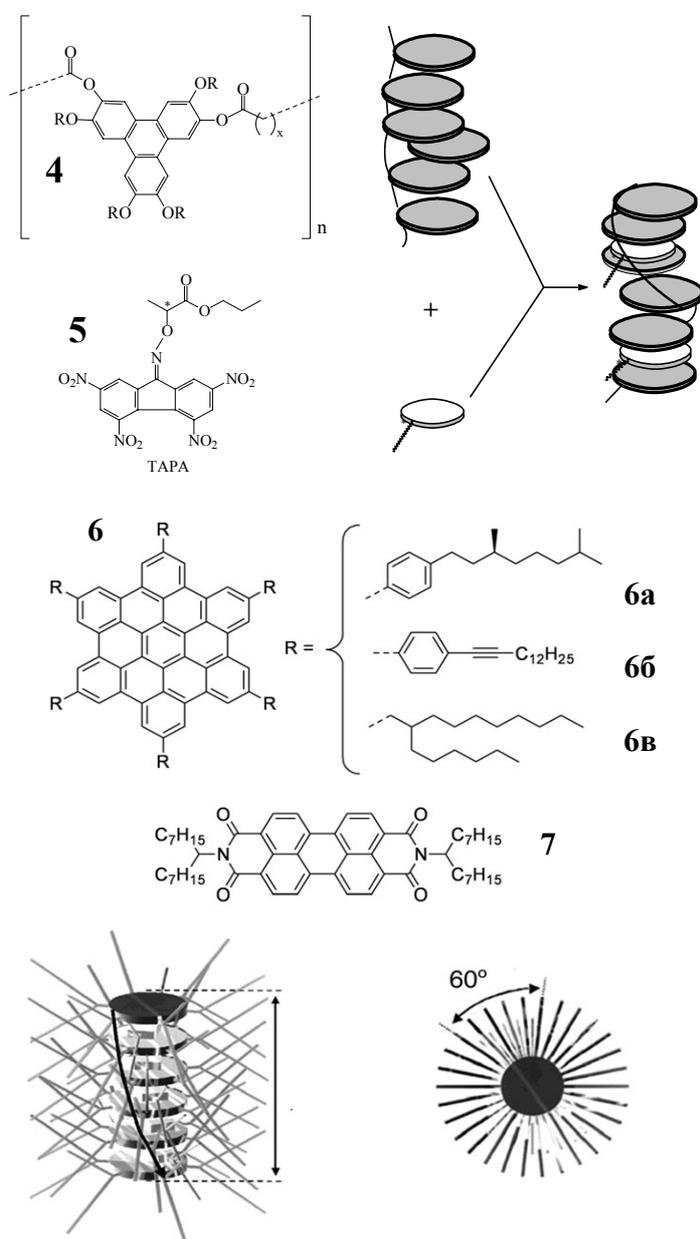


Рис. 4. Модель колончатого ансамбля с геликоидальной надмолекулярной структурой мезофазы, который формируется при допировании линейного ЖК-полимера (4) немезогенным хиральным акцептором электронов ТАРА (5) [12]

Рис. 5. Структурные формулы доноров электронов ДМ-производных гексабензокоронена (6) и акцептора электронов производного периленбисимида (7), а также схематическое представление модели геликоидальной упаковки с углом закрутки 60° и углом поворота соседних молекул 12° смеси (6в) и (7) по [14, 15]

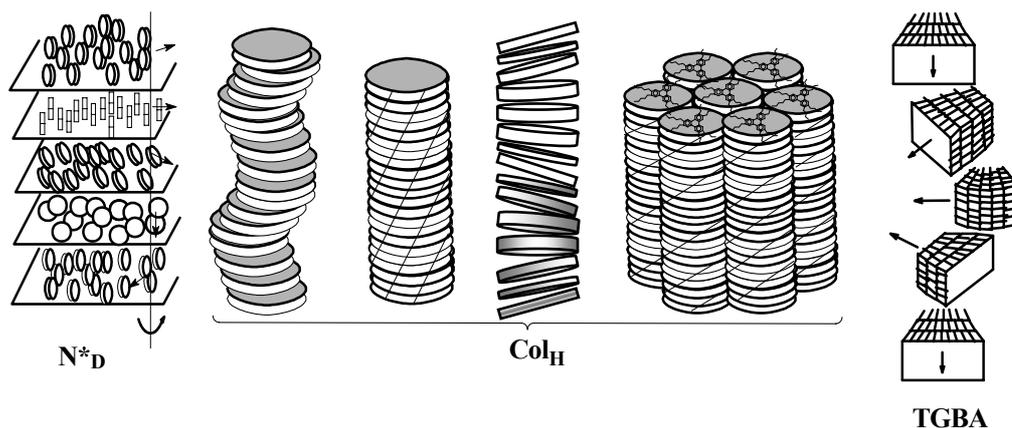
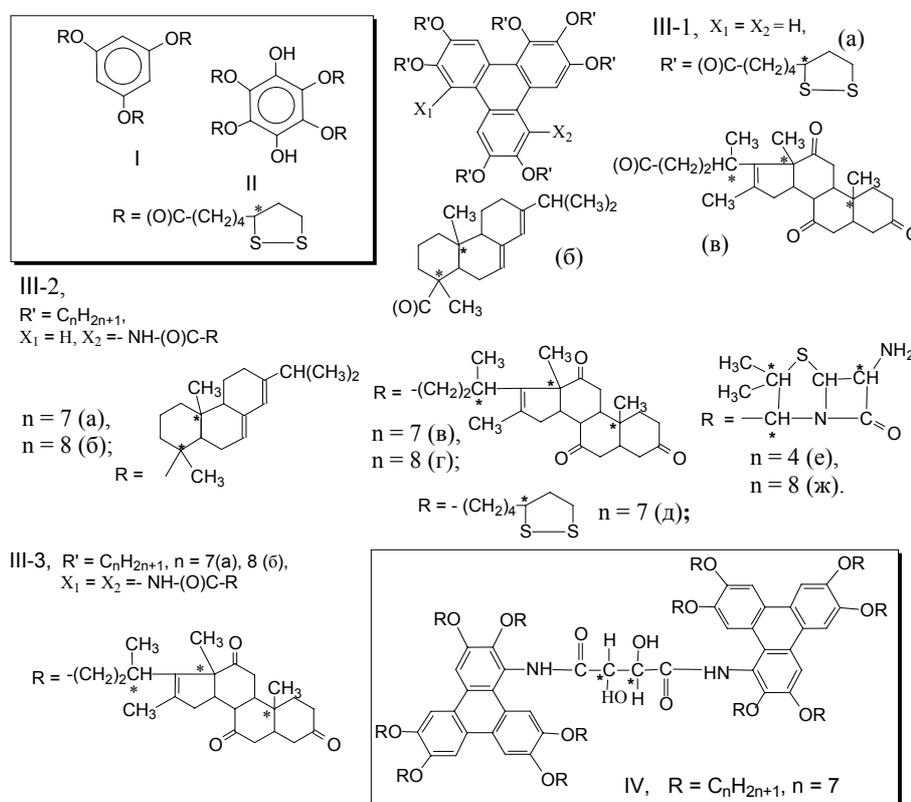


Рис. 7. Варианты различных хиральных (винтовых) надмолекулярных структур, наблюдаемых в дископодобных мезогенах [28]



До сих пор остается актуальным вопрос создания новых ДМ с хиральным мезоморфизмом и изучение связи их молекулярного строения с проявлением такого типа мезоморфизма. Известно всего около 100 дископодобных соединений, проявляющих надмолекулярную хиральность. С другой стороны, экспериментальные сложности, возникающие при их синтезе, выделении и очистке, заставляют искать пути сокращения затрат на создание новых перспективных ХДМ. С этой целью различные группы исследователей [29 – 32] занимаются прогнозированием мезоморфизма, в том числе и хирального [33 – 38], с использованием теоретических подходов, таких как компьютерное моделирование методами молекулярной динамики, Монте-Карло, распознавания образов, компьютерное моделирование единичных молекул и др.

Нами разработан метод прогнозирования мезоморфизма дискотических соединений с привлечением моделей единичных молекул и расчета их MP [39 – 43]. Он применим к широкому кругу соединений, требует небольших затрат машинного времени, учитывает особенности молекулярного строения и имеет высокую достоверность прогноза. Этот метод использован нами и при поиске новых DM с хиральными фрагментами (серия I – IV) [28, 42, 44, 45]. А для выделения подкласса XDM у таких DM были введены другие MP [42, 46, 47], которые позволяют прогнозировать надмолекулярную хиральность у вновь синтезируемых дискотических соединений с достоверностью 60 – 80 %.

На схеме 2 приведены алгоритмы выделения класса DM и подклассов соединений, проявляющих колончатый (Col), нематический (N), хиральный нематический (N^*) и колончатый геликоидальный (Col_H) мезоморфизм в классе DM .



Схема 2

Для выделения класса DM использовался классификационный ряд $MP - 1$ [40 – 42], а для выделения подкласса хиральных DM – классификационный ряд – 2 [42, 46, 47].

Классификационный ряд MP для выделения класса DM :

$$K = 2.0 - 8.5; K_c = 1.0 - 2.6; K_s = 0.25 - 1.00; K_p = 0.2 - 0.7; M_m = 0.3 - 0.8; M_r = 0.15 - 0.80; K_{ar} = 0.08 - 0.30 \quad (1)$$

Классификационный ряд MP для выделения подкласса XDM :

$$K_{ch.c} = 0.20 - 1.33; K_{ch.l} = 0.010 - 0.100; K_{ch.p} = 0.03 - 0.25; K_{ch.l-Mr} = 0.004 - 0.020 \text{ и } \geq 0.05; K_{ch.p-Mr} = 0.005 - 0.060 \quad (2)$$

В табл.1 приведены расчетные значения молекулярных параметров хиральных производных трифенилена серии I – IV. Данные табл. 1 свидетельствуют о способности сконструированных производных трифенилена формировать мезофазы, характерные для DM , за исключением соединений строения III-16, в, которые способны проявлять данный тип мезоморфизма только с 50 % вероятностью. Для выделения подкласса XDM в выборку были включены соединения, как с положительным, так и с равновероятным прогнозом мезоморфизма.

Таблица 1

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений серии I – IV

№ п/п	Соединение	$E_{опт}$ ккал/моль	K_s	K	K_p	$K_{ар}$	M_m	M_r	P
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	I	39,34	0,50	5,22	0,35	0,141	0,43	0,21	+
2	II	46,25	0,70	4,37	0,39	0,192	0,44	0,29	+
3	III-1a	89,14	0,50	3,34	0,63	0,213	0,50	0,25	+
4	Б	281,07	0,50	2,45	0,55	0,378'	0,32	0,16	±
5	В	356,85	0,50	3,32	0,42	0,306'	0,24	0,12'	±
6	III-2a, n=7	144,05	0,58	3,28	0,48	0,256	0,42	0,25	+
7	б, n=8	149,25	0,58	3,14	0,46	0,273	0,38	0,22	+
8	III-2в, n=7	118,16	0,58	4,14	0,34	0,164	0,38	0,22	+
9	г, n=8	128,94	0,58	2,43	0,33	0,178	0,35	0,20	+
10	III-2д, n=7	87,96	0,58	2,56	0,47	0,244	0,46	0,27	+
11	III-2е, n=4	178,58	0,58	2,62	0,84'	0,340'	0,70	0,41	±
12	ж, n=8	298,15	0,58	3,27	0,45	0,240	0,42	0,24	+
13	III-3, n=7	177,50	0,58	4,42	0,35	0,234	0,31	0,21	+
14	n=8	182,18	0,58	4,39	0,36	0,250	0,29	0,19	+
15	IV	118,05	0,57	2,98	0,79	0,340'	0,66	0,38	±

Примечание: ' – штрихом выделены значения параметров, выходящие за границы классификационного ряда (1).

В табл. 2 приведены расчетные значения MP , анализ которых позволяет выявить соединения, склонные формировать в мезофазе хиральные надмолекулярные упаковки, характерные для дискотических мезогенов. Положительный прогноз хирального мезоморфизма выявлен только для пяти (**III-2a, n=7; III-2б, n=8; III-2г, n=8; III-3, n=7, 8**) из 15 новых производных трифенилена, для шести – (**I, II, III-а,в, III-2е, n=4**) наблюдается отрицательный прогноз, остальные структуры способны проявлять хиральный мезоморфизм с 50 % вероятностью.

Для проверки результатов прогноза и изучения влияния молекулярного строения на проявление хирального мезоморфизма по схеме 3 были синтезированы девять производных трифенилена (6 – 13 и 15, табл. 1). Подробные методики синтеза полупродуктов и конечных продуктов синтеза, а также данные по идентификации соединений приведены в работах [28, 42, 44, 45].

В табл. 3 сведены данные по температурам фазовых переходов синтезированных веществ. Они получены с помощью ДСК и термополяризационной микроскопии. Они показывают хорошую сходимость (94 %) данных общего прогноза (колонка 6) с экспериментом (колонка 5). Совпадение данных эксперимента по хиральному мезоморфизму (колонка 7) с результатами прогноза (колонка 8) составляет 67 %.

Введение в мономезоморфные гексаалкокситрифенилены объемных хиральных фрагментов в качестве седьмого периферийного заместителя приводит, как правило, к появлению двух энантиомезоморфных фазовых переходов, при этом понижается термостабильность мезофазы, у седьмого гомолога расширяется температурный интервал

ее существования. У восьмого гомолога он сужается, а у производных трифенилена с абиетиновой кислотой (III-2б, n = 8) пропадает способность к формированию хиральной мезофазы.

Таблица 2

Молекулярные параметры и прогноз хирального мезоморфизма соединений серии I – IV

Соединение	$K_{ch.c}$	$K_{ch.l}$	$K_{ch.p}$	$K_{ch.l-Mr}$	$K_{ch.p-Mr}$	$P_{Ch/H}$
1	2	3	4	5	6	
I	1,00	0,270'	0,69'	0,058	0,145'	–
II	0,67	0,270'	0,67'	0,078	0,194'	–
III-1а	1,00	0,270'	0,69'	0,068	0,172'	–
б	2,00'	0,055	0,14	0,009	0,022	–
в	3,00'	0,110'	0,29'	0,013	0,035	–
III-2а, n=7	0,29	0,100	0,14	0,013	0,038	+
б, n=8	0,29	0,096	0,14	0,011	0,034	+
III-2в, n=7	0,43	0,218'	0,27'	0,026	0,072'	±
г, n=8	0,43	0,226'	0,27'	0,025	0,065	+
III-2д, n=7	0,14'	0,220'	0,66'	0,061	0,183'	±
III-2е, n=4	0,43	0,136'	0,58'	0,030'	0,120'	–
ж, n=8	0,43	0,097	0,58'	0,012	0,073'	±
III-3, n=7	0,75	0,223'	0,28'	0,025	0,057	+
n=8	0,75	0,223'	0,28'	0,024	0,054	+
IV	0,14'	0,045	0,39'	0,017	0,148'	±

Примечание: ' – штрихом выделены значения параметров, выходящие за границы классификационного ряда (2).

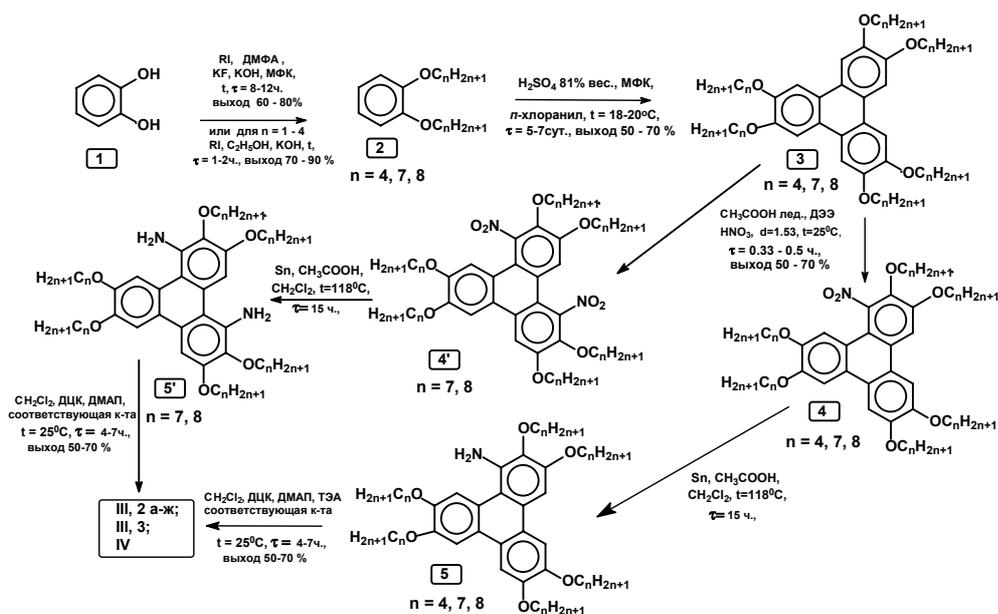


Схема 3

Таблица 3

Температуры фазовых переходов хиральных производных трифенилена III, IV

№	Соединение	Cr	Col ₁	Col	Col ₃	I	ΔT	ΔT*	Э	P	Э*	P*
	1	2					3	4	5	6	7	8
1	III-2а, n=7	• 9	• 28	• –	43	•	34	19	+	+	+	+
		• 9	• 27,7	• 38,9	• 42	•	33	~19				
2	III-2б, n=8	• –	27	• –	39	•	12	0	+	+	–?	+
3	III-2в, n=7	• 5,4	• 37	• –	55	•	~50	~32	+	+	+	±
		• -50	• 6,9	• –	19	•	69	57				
4	III-2г, n=8	• –	35	• –	45	•	10	0	+	+	+	+
		• ~10	• (25)	• –	42	•	~32	~15				
5	III-3, n=7	• 12	• 42	• –	60	•	48	30	+	+	+	+
		• -60	• -26	• –	-5	•	55	~34				
6	III-2е, n=4	• 110	• 130	• –	140	•	30	0	+	±	–	–
		• 65	• 85	• –	138	•	73	0				
7	III-2ж, n=8	• –	28	• –	36	•	8	0	+	+	–	±
		• –	26	• –	34	•	10	0				
8	III-2д, n=7	• 13,5	• 27,9	• –	42,6	•	~29	~14	+	+	+	±
		• -43,7	• -8,2	• –	2,8	•	~46	~36				
9	IV, n = 7	• 13,2	• 25,5	• –	44,0	•	31	12	+	+	+	±
		• -50,5 [§]	• 4,5	• –	0,24	•	~51	46				

Примечание: ΔT* – температурный интервал существования хиральной мезофазы;

Э – экспериментальные данные по проявлению мезоморфизма; P – прогноз мезоморфизма;

Э* – экспериментальные данные по проявлению хирального мезоморфизма;

P* – прогноз хирального мезоморфизма.

Из данных табл. 3 следует также, что максимальный интервал существования Col-фазы (50 °C) и колончатой хиральной мезофазы (32 °C) наблюдается для анилида седьмого гомолога гексаалкокситрифенилена с дигидрохолоевой кислотой (соединение III-2в, n=7).

Наличие в мезофазе синтезированных производных трифенилена серии I – IV надмолекулярной хиральности установлено с помощью изучения их текстур под поляризационным микроскопом в цикле нагрева и охлаждения (рис. 8), сравнения полученных текстур с текстурами известных хиральных мезогенов.

У пяти производных трифенилена (III-2а, n = 7; III-2в, n=7; III-2г, n = 8; III-2д, n = 7; III-3а, n = 7 и IV, n = 7) наблюдается появление текстур с характерной поперечной штриховкой доменов (рис. 8, б – 10, б; 11, в), иногда с наличием миелиновых полос (рис. 9, з) или текстур типа Гранжана (рис. 10, в), что свидетельствует о хиральности мезофазы.

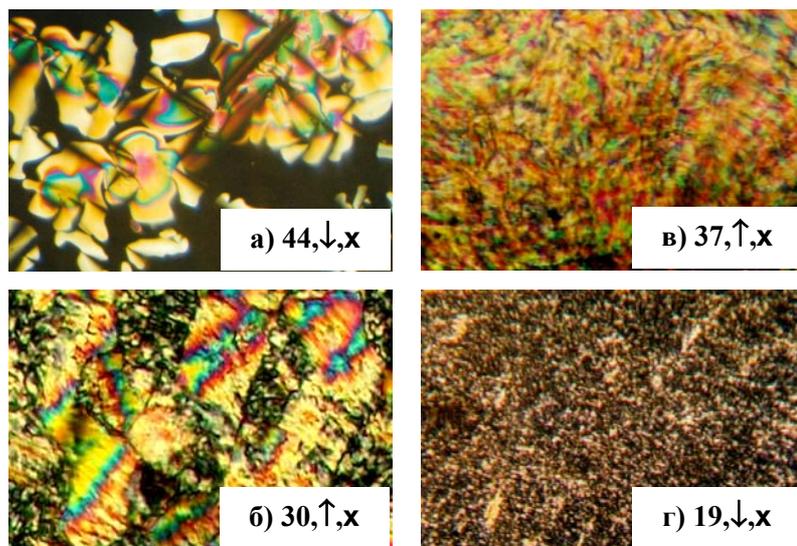


Рис. 8. Текстуры анилидов 1-амино-гексаалкокситрифенилена с абиетиновой кислотой в цикле нагрева и охлаждения: а), б) – (III-2а, n = 7) и в), г) – (III-2б, n = 8)
 ↑ – нагрев, ↓ – охлаждение, × 200, х – николи скрещены

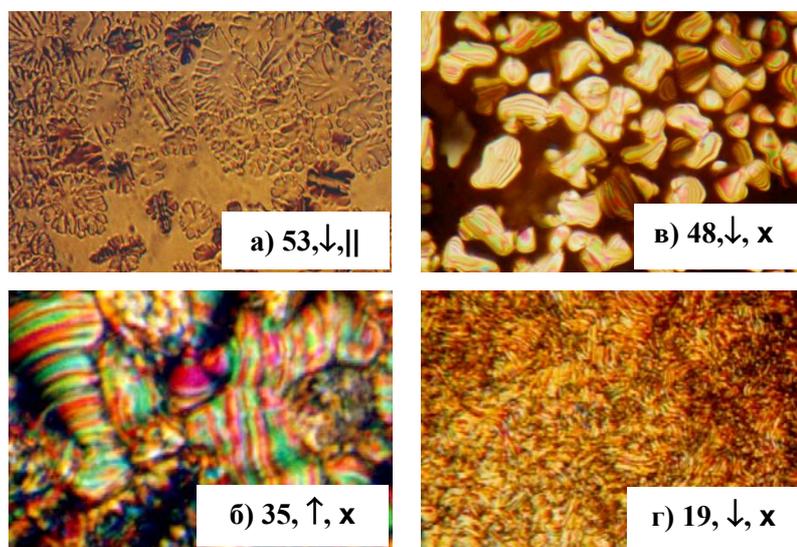


Рис. 9. Текстуры анилидов 1-амино-гексаалкокситрифенилена с дигидрохолоевой кислотой а), б) – (III-2в, n = 7) и в), г) – (III-2г, n = 8)
 ↑ – нагрев, ↓ – охлаждение, || – николи параллельны, х – николи скрещены, ×200

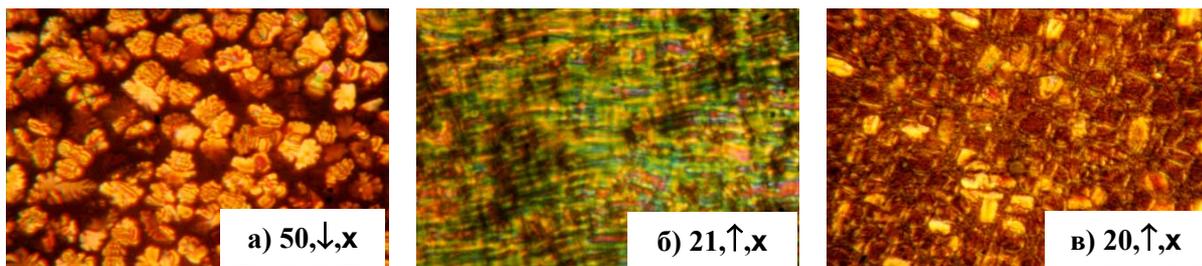


Рис. 10. Текстуры анилида 1,5-диамино-гексаалкокситрифенилена с дигидрохоловой кислотой (III-3а, $n = 7$): а) цветочная текстура Col_h -мезофазы б) полосчатая текстура (миелиновые полосы) хиральной мезофазы; в) ячеистая текстура типа текстуры Гранжана; ↑ – нагрев, ↓ – охлаждение, x – николи скрещены, || – николи параллельны, увеличение 200

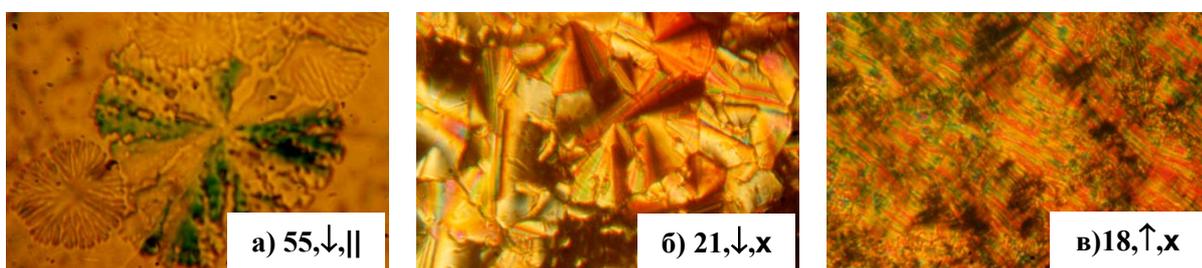


Рис. 11. Текстуры анилида 1-амино-гексаалкокситрифенилена с липоевой кислотой (III-2д, $n = 7$): а) пальцеобразная текстура Col_h -мезофазы вблизи фазового переход из изотропной жидкости в мезофазу; б) ломаная сферная текстура; в) полосчатая текстура хиральной мезофазы. ↑ – нагрев, ↓ – охлаждение, || – николи параллельны, x – николи скрещены, увеличение 200

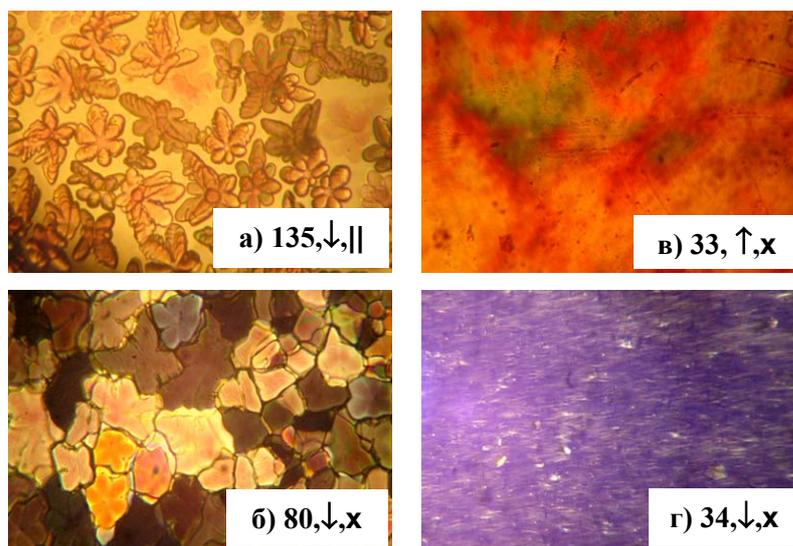


Рис. 12. Текстуры анилидов 1-амино-гексаалкокситрифенилена с 6-амино-пеницилиновой кислотой:
а), б) – (III-2е, $n = 4$) и в), г) – (III-2ж, $n = 8$). ↑ – нагрев, ↓ – охлаждение, || – николи параллельны, x – николи скрещены, увеличение 200

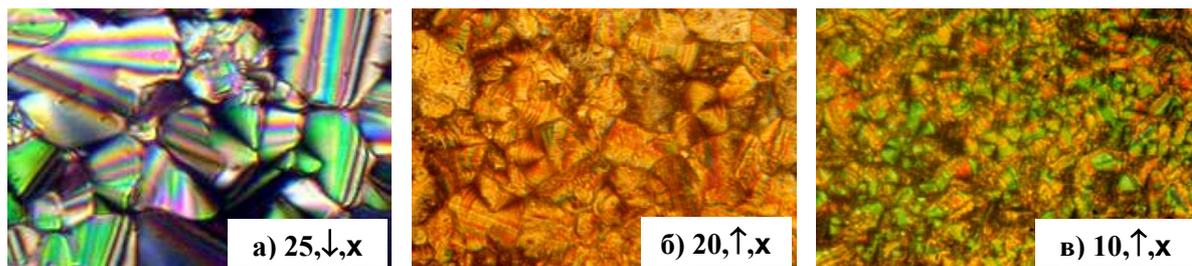


Рис. 13. Текстуры анилидов 1-амино-гексаалкокситрифенилена с d-винной кислотой (IV, $n = 7$); ↑ – нагрев, ↓ – охлаждение, x – николи скрещены, увеличение 200

Заключение

Анализ результатов исследований за последние годы по индукции хиральности в ахиральных дискотических мезогенах, конструированию и синтезу дискотических мезогенов с надмолекулярной хиральностью позволил выявить большое разнообразие методов индукции хиральности.

Однако слабо развитым остается направление по конструированию и синтезу индивидуальных ДМ, формирующих в мезофазе хиральные упаковки. Отсутствие широкой базы хиральных ДМ сдерживает развитие работ в этом направлении. Выявленная нами возможность предсказывать хиральный мезоморфизм у ДМ с помощью ряда молекулярных параметров с достоверностью $\geq 70\%$ опирается на данном этапе еще на недостаточно большое число молекулярных структур, использованных для проверки результатов прогноза, и требует дальнейших исследований.

Следует отметить также, что изучение ахирального и хирального мезоморфизма синтезированных нами соединений позволило выявить влияние на его проявление длины углеводородных радикалов, природы вводимых хиральных кислот и числа хиральных центров в них.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-03-00881-а.

Список использованной литературы

1. Closs F., Siemensmeyer K., Frey T. H., Funhoff D. // *Liq. Cryst.* 1993. Vol. 14. P. 629 – 634 .
2. Adam D., Schuhmacher P., Simmerer J. et al. // *Nature (Lett.)* 1994. Vol. 371. P. 141 – 143.
3. Shenning A. P. H. J., Jonkheijm P., Peeters E., Meijer E. W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 409 – 416.
4. Jonkheijm P., Hoeben F. J. M., Kleppinger R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 15941 – 15949.
5. Amabilino D. B., Veciana J. // *Top. Curr. Chem.* 2006. Vol. 265. P. 253 – 302.
6. Lee H., Kim D., Lee H.-K. et al. // *Tetrahed. Lett.* 2004. Vol. 45. P. 1019 – 1022.
7. Takezoe H. // *Sympos. Frontiers Soft. Matter. (Colorado)*. Abstr. 2012. I-19. P. 24.
8. Seki T., Asano A, Seki S. et al. // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. P. 3598 – 3608.
9. Moreno J. R. A., González J. J. L., Urena F. P. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2012. Vol. 116. P. 5090 – 5096.
10. van Gorp J. J., Vekemans J. A. J. M., Meijer E. W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 14759 – 14769.

11. Usol'tseva N., Praefcke, Singer D., Gündogan B. // Liq. Cryst. 1994. Vol. 16., № 4., P. 617 – 623.
12. Green M.M., Ringsdorf H., Wagner J., Wüstefeld R. // Angew. Chem. Int. Ed. 1990. Vol. 29. P. 1478 – 1481.
13. Pisula W., Kastler M., Wasserfallen D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 819 – 823.
14. Vera F., Serrano J. L., Sierra T. // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. P. 781 – 796.
15. Pisula W., Tomović Z., Watson M. D. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111. P. 7481 – 7487.
16. Wu J. S., Watson M. D., Zhang L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 177 – 186.
17. Ishii T., Kuwahara R., Takata A. et al. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 763 – 776.
18. van den Hout K. P., Martín-Rapún R., Vekemans J. A. J. M., Meijer E. W. // Chem. Eur. J. 2007. Vol. 13. P. 8111 – 8123.
19. Smulders M. M. J., Schenning A. P. H. J., Meijer E. W. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 606 – 611.
20. Gillissen M. A. J., Hoeben T. T., Spiering A. J. H. et al. // Isr. J. Chem. 2011. Vol. 51. P. 1118 – 1127.
21. Yamamoto T., Fukushima T., Kosaka A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 1672 – 1675.
22. Levelut A. M. // J. Phys. Lett. 1979. Vol. 40. P. L81 – 84.
23. Fontes E., Heiney P. A., de Jeu W. H. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 1202 – 1205.
24. Cammidge A. N., Gopee H. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 2773 – 2783.
25. Pisula W., Kastler M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 8074 – 8075.
26. Усольева Н., Префке К., Блунк Д., Смирнова А. И. // Изв. РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 8. С. 1642 – 1646.
27. Usol'tseva N., Praefcke, Blunk D. // Proceed. SPIE: Liq. Cryst.: Chemistry and Structure. 1998. Vol. 3319. P. 319 – 325.
28. Аكوпова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Лукьянов И. Ю. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 2. С. 46 – 57.
29. Шестакова Р. Г., Просочкина Т. Р., Токунова Э. Ф. и др. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 648 – 653.
30. Потемкин В. А. // Автореф. ... канд. хим. наук. Челябинск, 1998. 20 с.
31. Miglioli I., Muccioli L., Orlandi S. et al. // Theor. Chem. Acc. 2007. Vol. 118. P. 203 – 210.
32. Лукьянов И. Ю., Соцкий В. В., Быкова В. В., Усольева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3. С. 84 – 89.
33. Hébert M., Caillé A. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 55 – 63.
34. Yan C., Lubensky T. C. // J. Phys. II. 1997. Vol. 7. P. 1023 – 1034.
35. Lubensky T. C., Harris A. B., Kamien R. D. Yan G. // arXiv:cond-mat/9710349 v1. 31 Oct. 1997. 20 p.
36. Memmer R. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1998. Bd. 102. S. 1002 – 1010.
37. Berardi R., Cecchini M., Zannoni C. A. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119. P. 9933 – 9946.
38. Peterca M., Perccec V., Imam M. R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 14840 – 14852.
39. Аكوпова О. Б. // Материалы III Школы-семинара «Квантовохимические расчеты: Структура и реакционная способность орг. и неор. молекул», Иваново, 14 марта 2007. Иваново, 2007. С. 34 – 38.
40. Аكوпова О. Б., Курбатова Е. В. // ЖК и их практическое использование. 2008. Вып. 1. С. 24 – 31.
41. Фролова Т. В., Аكوпова О. Б., Усольева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 3. С. 23 – 28.
42. Аكوпова О. Б. // Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с.
43. Аكوпова О. Б., Аков Д. А. Программа для ЭВМ «СМР ChemCard» // Свид. о гос. регистрации № 20126101165 от 10.01.2012.
44. Аكوпова О. Б., Курбатова Е. В., Груздев М. С. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 243 – 249.
45. Аكوпова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 622 – 629.
46. Аكوпова О. Б. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2. С. 47 – 59.
47. Аكوпова О. Б., Чиркунова Е. К. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 1. С. 13 – 20.