

УДК 544.25

И. В. Новиков, В. В. Александрийский, В. А. Бурмистров*, О. И. Койфман

ВЛИЯНИЕ 4-(2-S(+)-МЕТИЛБУТИЛОКСИ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА МЕЗОМОРФНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-БУТИЛ-4'-ОКТАНОИЛОКСИАЗОБЕНЗОЛА

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Шереметевский пр., 7, 153000 Иваново. Россия
*E-mail: burmistrov@isuct.ru, nmr@isuct.ru

Исследованы мезоморфные, оптические, диэлектрические и ориентационные свойства нематического жидкого кристалла 4-бутил-4'-октаноилоксиазобензола допированного оптически активной 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислотой. Методом поляризационной микроскопии измерены температуры просветления смесей. Проведена оценка дестабилизации мезофазы при введении допанта. Измерен шаг спирали индуцированной хиральной нематической фазы в смесях. Изучено влияние хирального допанта на анизотропные характеристики мезофазы. Незначительный рост оптической и диэлектрической анизотропии связан с образованием супермолекул жидкий кристалл – допант за счет водородных связей –COOH...OCO–.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, хиральность, допанты, двулучепреломление, параметр порядка, диэлектрические свойства, водородная связь.

DOI: 10.18083/LCApl.2020.4.45

I. V. Novikov, V. V. Aleksandriiskii, V. A. Burmistrov*, O. I. Koifman

INFLUENCE OF 4-(2-S(+)-METHYLBUTYLOXY)BENZOIC ACID ON MESOMORPHIC AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF 4-BUTYL-4'-OCTANOYLOXYAZOBENZENE

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Institute of Macroheterocyclic Compounds,
7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000 Russia. *E-mail: burmistrov@isuct.ru, nmr@isuct.ru

Mesomorphic, optical, dielectric, and orientation properties of nematic liquid crystal 4-butyl-4'-octanoyloxyazobenzene doped with chiral 4-(2-S(+)-methylbutyloxy)benzoic acid have been studied. The clearing temperatures of the mixtures were measured by polarizing microscopy. An estimation of the mesophase destabilization with the introduction of the dopant was carried out. The helix pitch of the induced chiral nematic mesophase was measured. The effect of the chiral dopant on anisotropic characteristics of the mesophase has been studied. An insignificant increase in the optical and dielectric anisotropy is associated with the formation of liquid crystal – dopant supermolecules due to hydrogen bonds –COOH...OCO–.

Key words: liquid crystals, chirality, dopants, birefringence, order parameter, dielectric properties, hydrogen bond.

Введение

Жидкокристаллические (ЖК) композиции, содержащие различного рода легирующие компоненты, широко используются в устройствах отображения информации: мониторах, дисплеях, индикаторах, действие которых основано на различных электрооптических эффектах [1], такие как, например, супер-твист в спиральных мезофазах. Многокомпонентные системы имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими мезофазами: низкая вязкость, широкий температурный интервал, большое разнообразие композиций [1, 2].

Особый интерес представляют ЖК-растворы с оптически активными хиральными добавками немезогенного характера, позволяющие закручивать мезофазу, и как следствие, изменять электрооптические свойства жидкокристаллической матрицы [1–3]. Кроме электрооптики можно отметить новые применения модификаторов, обладающих, помимо высокой способности к индукции хиральных фаз, другими специальными свойствами. Примером могут служить переключаемые легирующие примеси, чья хиральность может контролироваться внешними полями [4, 5], или хиральные комплексы, которые могут играть роль как индукторов, так и катализаторов в асимметричном синтезе [6].

Между тем выяснение механизмов передачи хиральности от легирующей примеси к мезофазе требует изучения разнообразных свойств многокомпонентных составов.

Так, известно заметное влияние нематического растворителя (*host effect*) на энергию закру-

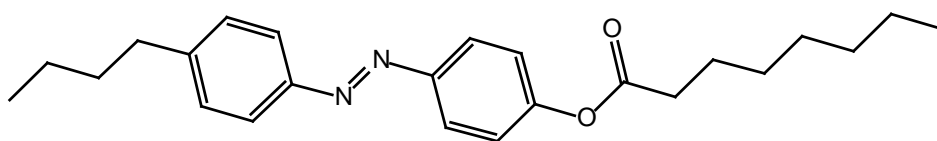
тки допанта, что обусловлено природой и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий компонентов [7, 8]. Осуществление эффективного хирального переноса допант – ЖК требует обеспечения оптимальных ориентационных корреляций компонентов за счет сильных межмолекулярных взаимодействий. В качестве таких взаимодействий могут выступать локальные диполь-дипольные контакты [9] и водородные связи [10].

В работах [10, 11] было показано влияние водородных связей на физические свойства индуцированных хиральных нематиков на базе смеси алкилоксицианобифенилов, характеризующихся сильной ассоциацией полярных молекул. При этом была обнаружена термостабилизация мезофазы за счет образования межмолекулярных Н-комплексов цианобифенил – производная бензойной кислоты [11]. Представляет интерес изучение индукции хиральности и свойств систем на основе малополярных ЖК. Например, ЖК производные азобензола могут рассматриваться как среды с возможностью изменения свойств за счет *цис-/транс*-изомеризации под действием облучения [12, 13].

В представленной работе изучено влияние оптически активной 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислоты (S(+)-МБОБК) на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства 4-бутил-4'-октаноилоксиазобензола (Н-102).

Эксперимент

В качестве жидкокристаллической матрицы использовался 4-бутил-4'-октаноилоксиазобензол (Н-102) квалификации «ч.д.а.».

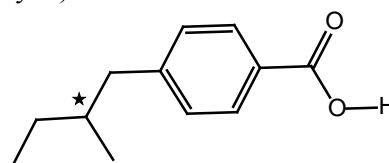


Н-102

Данное соединение, температурный интервал существования нематической фазы которого $T_{\text{плав.}} = 49,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{проев.}} = 67,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеет сравнительно небольшую отрицательную диэлектрическую анизотропию, порядка $\Delta\epsilon = -0,14$.

Оптически активная 4-[(S)-2-метил-1-бутилокси]бензойная кислота ((S+)-МБОБК) синтезирована и очищена по методике [14] и обладает

небольшим удельным оптическим вращением = $+0,26^{\circ}$ (толуол).



(S+)-МБОБК

Жидкокристаллические смеси на основе Н-102 с добавлением (S+)-МБОБК готовили гравиметрически.

Температуры фазовых переходов определялись методом термомикроскопии с использованием поляризационного микроскопа «Полам Р211» с термостолком (табл.). Микроскоп снабжен кинокамерой, позволяющей фиксировать текстуры соединений и фазовые переходы в динамике. Дополнительно температуры фазовых переходов контролировали при проведении других экспериментов: измерении диэлектрических постоянных и рефрактометрии.

Табл. Температуры фазовых переходов по данным поляризационной термомикроскопии

Table. Phase transition temperatures

Концентрация допанта, вес. %	Т °С	
	Cr – N	N(N*) – Iso
0	49,5	67,5
2,78	45,5	65
6,26	42,5	63
7,8	41,3	62

Измерение шага спирали исследуемых хиральных жидкокристаллических растворов проводили методом Гранжана – Кано [15].

Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой плоскопараллельной ячейке (с точностью $-0,01$ град.) с зазором между электродами 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Измерения проводили при различных температурах параллельно ϵ_{\parallel} и перпендикулярно ϵ_{\perp} направлению магнитного поля. Погрешность определения ϵ не превышала $\pm 0,02$.

Двулучепреломление измеряли рефрактометрическим способом. На термостатируемом рефрактометре *Abbe* непосредственно определяли показатели преломления обыкновенного луча $n_o = n_{\perp}$ в мезоморфном состоянии и изотропножидкой фазе (n_{is}) на длине волны 589 нм. Индекс рефракции необыкновенного луча $n_e = n_{\parallel}$ рассчиты-

вали из соотношения для среднего значения: $n^2 = 1/3(n_e^2 + 2n_o^2)$, определяемого путем экстраполяции n_{is} в область нематической фазы. Погрешность определения двулучепреломления не превышала 1,0 %.

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре «*Avance III Bruker 500*» с рабочими частотами на протонах 500,17 МГц. Использовали 5 мм ^1H / ^{31}P / D-BBz-GRD тройной резонансный широкополосный зонд (TBI). Значения температуры в диапазоне 20–75 °С поддерживались с погрешностью $\pm 0,1$ °С с использованием установки BVT-3000.

Результаты и их обсуждение

Мезоморфные свойства смесей Н-102 с S(+)-МБОБК были изучены методом поляризационной термомикроскопии. Обнаружено, что в интервале изученных концентраций все смеси проявляют наличие двух кристаллических фаз (рис. 1, *a, b*), причем низкотемпературная кристаллическая фаза (рис. 1, *a*) при нагревании переходит в мезофазу с мраморной текстурой характерной для нематики Н-102 (рис. 1, *c*), а высокотемпературная Cr-фаза (рис. 1, *b*) образуется при охлаждении смеси из индуцированной хиральной нематики (рис. 1, *d*).

Эффективность оптически активных соединений, используемых для индукции спиральной организации в жидкокристаллической матрице, оценивалась параметром, известным как энергия спирального закручивания («*helical twisting power*») [15]:

$$\beta = (P_o n_2 r)^{-1}, \quad (1)$$

где P_o – шаг спирали, n_2 – мольная доля допанта, r – энантиомерная чистота допанта.

Этот параметр, свойственный каждому хиральному соединению и различный для каждой комбинации «гость-хозяин», зависит от ряда факторов [7, 12]: структуры допанта и жидкого кристалла и их взаимного структурного соответствия, а также природы межмолекулярных взаимодействий в системе. Шаг холестерической спирали P_o изменяется от 0 до долей микрона и определяется разными методами [15].

Для ряда композиций Н-102 + S(+)-МБОБК были получены зависимости шага спирали от температуры, которые представлены на рис. 2.

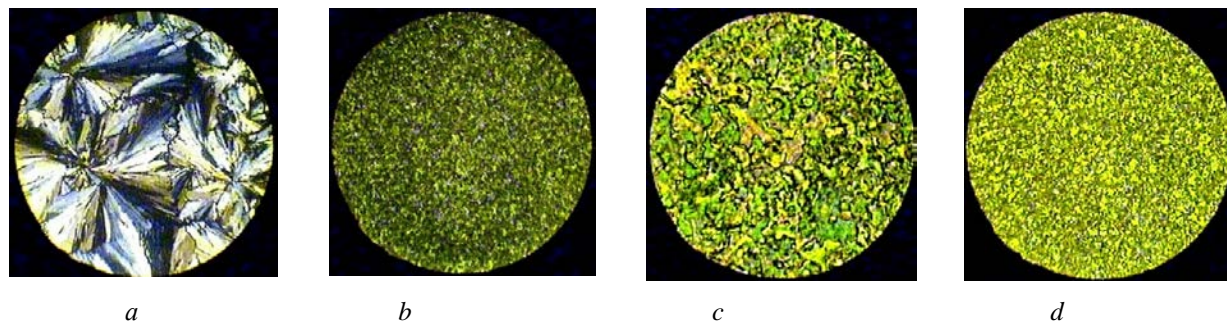


Рис. 1. Текстуры: *a* – низкотемпературной кристаллической фазы Н-102 с добавкой 6,26 % S(+)-МБОВК; *b* – высокотемпературной кристаллической фазы Н-102 + 6,26 % S(+)-МБОВК; *c* – нематической фазы Н102 при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; *d* – хиральной нематики Н-102 + 6,26 % S(+)-МБОВК при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 1. Textures: *a* – low-temperature crystal phase of H-102 with 6,26 % of S(+)-MBOBAC; *b* – high-temperature crystal phase of H-102 with 6,26 % of S(+)-MBOBAC; *c* – nematic phase of H-102 at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; *d* – chiral nematic phase of H-102 with 6,26 % of S(+)-MBOBAC at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

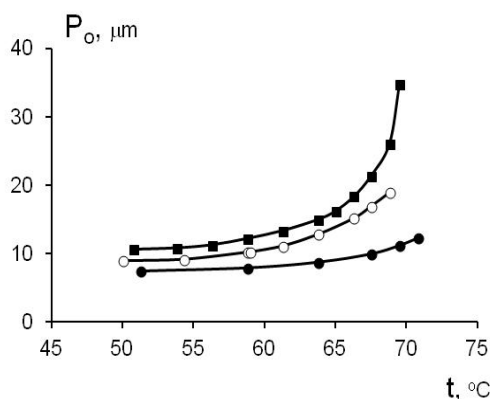


Рис. 2. Зависимость шага спирали от температуры смесей Н-102 с S(+)-МБОВК (● – 4,4; ○ – 7,8; ■ – 11,3 %)

Fig. 2. Temperature dependences of helical pitch for the mixtures of H-102 with S(+)-MBOBAC (● – 4,4; ○ – 7,8; ■ – 11,3 %)

Анализ данных (рис. 2) показывает, что величина шага спирали монотонно увеличивается во всем диапазоне мезофазы и возрастает более резко вблизи фазового перехода хиральный нематик – изотроп.

Рассчитанная в соответствии с уравнением (1) величина энергии закручивания β для растворов S(+)-МБОВК в Н-102 при $51\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила $1,74\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ при достаточно низкой оптической активности 4-[(S)-2-метил-1-бутилокси]бензойной кислоты в изотропных растворах (+0,26 град). Возможно, это связано с характером встраивания данного допанта в жидкокристаллическую матрицу.

Одной из важных характеристик влияния немезоморфной добавки на жидкокристаллические свойства является степень дестабилизации мезофазы, которую можно оценить по наклону зависимости температуры просветления (окончания фазового перехода нематик (хиральный нематик) – изотропная жидкость) от мольной доли допанта (n_2) [16].

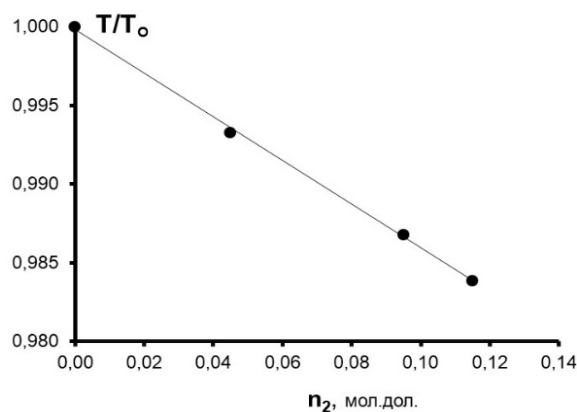


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы, относящийся к области температур просветления системы Н-102 + S(+)-МБОВК

Fig. 3. Phase diagram fragment of the H-102 + S(+)-MBOBAC system in the N–I transition region

Используя данные фазовых диаграмм и представление в координатах $(T/T_o)_{N-I} = f(n_2)$, где T – температура просветления смеси, T_o – температура просветления индивидуального ЖК (рис. 3), можно рассчитать наклон соответствующей зависимости $dT/dn_2 = -0,139$ мол. доли $^{-1}$, который свидетельствует о достаточно небольшом разрушающем воздействии хиральной кислоты *S*(+)-МБОБК на мезофазу Н-102 по сравнению с другими оптически активными соединениями [9, 10]. Это, по-видимому, связано с эффективным встраиванием немезогена в матрицу нематического дизамещенного азобензола. В то же время ранее было показано, что добавление *S*(+)-МБОБК в смесь алкилоксицианобифенилов приводит к стабилизации мезофазы (увеличение температур просветления $dT/dn_2 = +0,127$ мол. доли $^{-1}$) за счет образования продольных, относительно директора, ЖК-комплексов с водородной связью цианобифенил – бензойная кислота [11]. Для растворов *S*(+)-МБОБК в 4-бутил-4'-октаноилоксиазобензоле такого рода взаимодействия исключены. В то же время в структуре 4-бутил-4'-октаноилоксиазобензола присутствуют функциональные группы ($-N=N-$, $-OCO-$), потенциально способные

к образованию водородных связей с карбоксильной группой допанта.

Ранее были получены данные о структуре Н-комплексов протонодонорных немезогенов с нематическими ЖК на основе производных азобензола со сложноэфирными группами в терминальных заместителях [16, 17]. В связи с этими результатами можно предположить, что свободные электронные пары атомов азота и сложноэфирного кислорода терминального заместителя Н-102 непригодны для Н-комплексобразования с объемной молекулой *S*(+)-МБОБК вследствие их перпендикулярного относительно длинной молекулярной оси ЖК направления и стерических ограничений ароматического ядра азобензола. В то же время одна из электронных пар карбонильного кислорода также стерически экранирована фенильным ядром и для образования Н-комплекса доступной остается только вторая электронная пара карбонильного кислорода.

Для подтверждения сделанных предположений были проведены квантово-химические расчеты структуры индивидуальных молекул компонентов смесей и их возможных супермолекул.

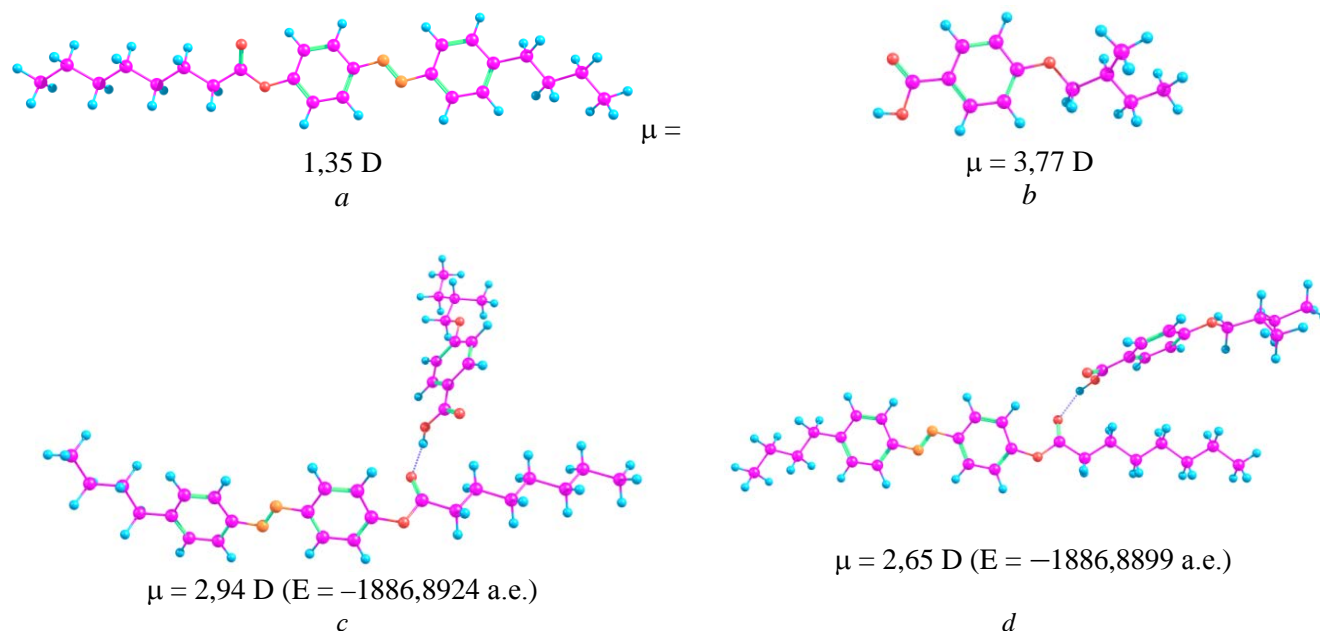


Рис. 4. Оптимизированные структуры Н-102 (а), *S*(+)-МБОВAc (b) и супермолекул (с, d) на их основе

Fig. 4. Optimized structures of H-102 (a), *S*(+)-MBOBk (b) and supermolecules (c, d) on their base

Оптимизация геометрии, а также расчет силового поля и частот колебаний молекул выполнены методом DFT (гибридный функционал B3LYP) [18] с использованием базисного набора 631d, p [19]. Все расчеты проводились с помощью *PC GAMESS* [20]. Подготовка данных для расчета и обработка результатов осуществлялись с помощью программы *ChemCraft* [21]. Результаты оптимизации представлены на рис. 4.

В условиях квантово-химических расчетов (газовая фаза) образование Н-связи приводит к образованию супермолекулы с взаимоперпендикулярной ориентацией допанта S(+)-МБОБК и длинной молекулярной оси молекул жидкого кристалла (рис. 4, с), что для мезофазы маловероятно. В связи с этим была проведена оптимизация супермолекулы при ограничении подвижности молекул. Исходная геометрия супермолекулы для расчета задавалась с учетом свободного молярного объема и посредством введения фиксированного угла между длинными осями молекул ЖК и немезогена таким образом, что границы супермолекулы не выходили за пределы «гипотетического» цилиндра, определенного на основании данных по молярным объемам [22]. Оптимизированная структура для такого расчета представлена на рис. 4, d. Следует отметить, что обе структуры близки по энергии и величинам суммарных дипольных моментов.

При таком взаимодействии длинные молекулярные оси Н-102 и S(+)-МБОБК могут располагаться взаимопараллельно, что обеспечивает термодинамическую устойчивость Н-комплекса в матрице одноосного ЖК и, соответственно, достаточно слабое разрушающее действие немезогена на мезофазу.

Увеличение полярности по сравнению с исходной молекулой ЖК должно отражаться на оптических и диэлектрических характеристиках систем. В связи с этим были измерены индексы рефракции смесей и рассчитаны величины оптической анизотропии $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$.

Влияние S(+)-МБОБК на оптические свойства Н-102 в пределах температурного интервала мезофазы ($T_{\text{прив}} = t - t_{NI}$ от 0 до -12 град) незначительно. Между тем обнаружен небольшой рост

двулучепреломления мезофазы при увеличении концентрации допанта (рис. 5).

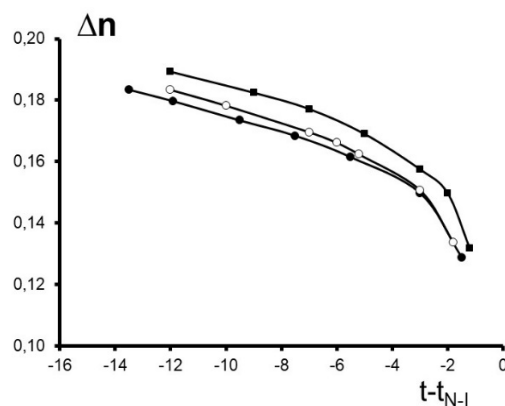


Рис. 5. Зависимость двулучепреломления смесей Н-102 с 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислотой от приведенной температуры:
● – Н-102; ○ – Н-102 + S(+)-МБОБК (2,78 %);
■ – Н-102 + S(+)-МБОБК (6,26 %)

Fig. 5. Birefringence of mixtures of H-102 with S(+)-MBOBAC versus reduced temperature at dopant content, %: ● – 0; ○ – 2,78; ■ – 6,26

В соответствии с известным соотношением между оптической анизотропией и параметром порядка и плотностью ($\Delta n \sim S \cdot \rho^{1/2}$) [23] можно предположить, что добавление 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислотой может приводить к увеличению ориентационного порядка Н-102. Ориентационная упорядоченность допированных оптически активными соединениями нематиков, как правило, зависит от характера молекулярной упаковки и степени «закрутки».

Для оценки ориентационных свойств получены ^1H ЯМР спектры Н-102 и смеси Н-102 + S(+)-МБОБК (6,26 %) в мезофазе. На рисунке 6 представлены температурные зависимости параметра порядка S , рассчитанные из расщепления (Δf) в спектрах ЯМР ^1H систем по уравнению:

$$S = K \cdot \Delta f, \quad (2)$$

где K – константа, зависящая от расстояния между взаимодействующими протонами и углом между вектором Н-Н и направлением внешнего магнитного поля в эксперименте ЯМР [24].

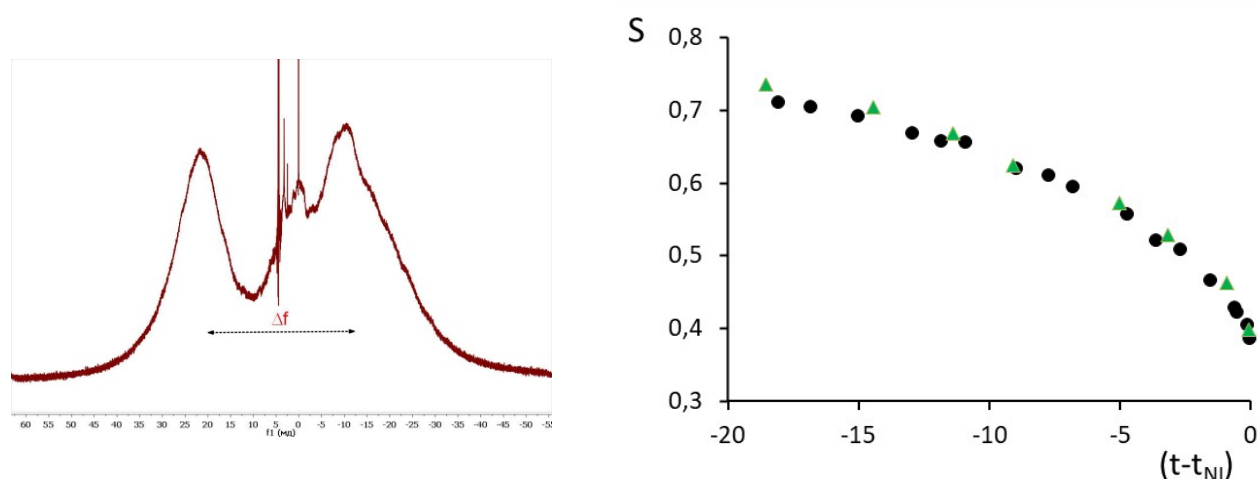


Рис. 6. Температурные зависимости параметра порядка по данным ^1H ЯМР:

—●— H-102, —▲— H-102 + S(+)-МБОБК (6,26 %)

Fig. 6. Temperature dependences of LC order parameter on the base of ^1H NMR data:

—●— H-102, —▲— H-102 + S(+)-MBOBAC (6,26 %)

Анализ результатов показывает, что величины степени ориентационной упорядоченности смесей при добавлении допанта совпадают с данными для индивидуального ЖК. Возможно, это связано с условиями эксперимента ЯМР, в котором образец помещен в сильное магнитное поле (11,7 Тл). В данных условиях индуцированная хиральная мезофаза очевидно переходит в обычную нематическую, что нивелирует влияние допанта. В связи с этим небольшой рост двулучепреломления (рис. 5) связан, по-видимому, с образованием Н-комплексов и изменением молекулярной упаковки мезофазы.

Более существенное воздействие хиральная кислота S(+)-МБОБК оказывает на диэлектрические свойства H-102 (рис. 7 и 8). Как следует из данных зависимостей, допирование жидкокристаллической матрицы H-102 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислотой приводит к уменьшению отрицательной диэлектрической анизотропии $-\Delta\epsilon$ исследуемых смесей, а при концентрациях более 5 % немезогена вообще происходит смена знака анизотропии диэлектрической проницаемости на положительный (рис. 8).

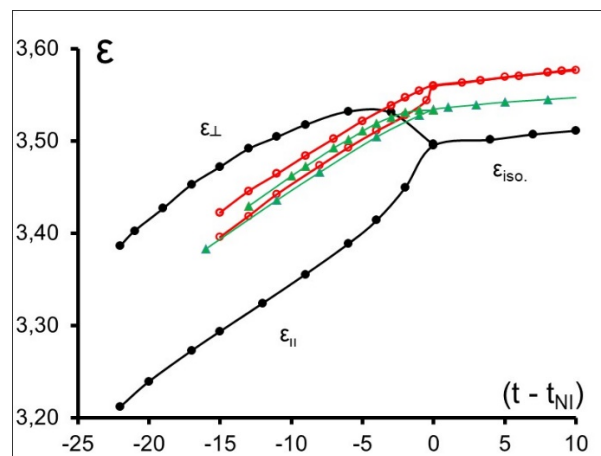


Рис. 7. Зависимость компонент диэлектрической проницаемости ЖК H-102 и его смесей с S(+)-МБОБК от приведенной температуры.

● — H-102; ○ — H-102 + S(+)-МБОБК (2,78 %);
▲ — H-102 + S(+)-МБОБК (6,26 %)

Fig. 7. Components of dielectric permittivity of H-102 and its mixtures with S(+)-MBOBAC versus reduced temperatures at dopant content, %:

● — 0; ○ — 2,78; ▲ — 6,26

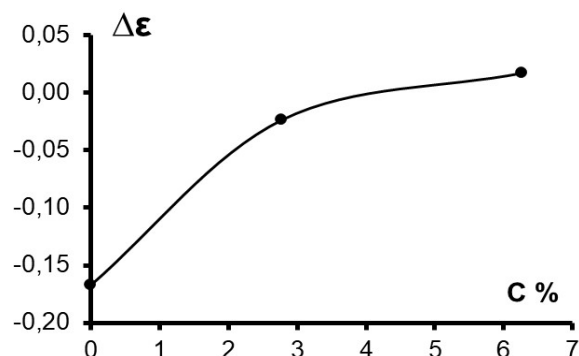


Рис. 8. Зависимость анизотропии диэлектрической проницаемости ЖК-смесей Н-102 с S(+)-МБОБК при $T_{\text{прив}} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 8. Dependence of dielectric anisotropy of the H-102 + S(+)-MBOB mixtures on dopant concentration at $T_{\text{red}} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Причинами подобного поведения растворов S(+)-МБОБК на мезофазу Н-102 могут быть как ориентация немезогена вдоль директора в соответствии со структурой, приведенной выше (рис. 4), так и образование хиральной нематики. Первый эффект предполагает компенсацию диполей компонентов Н-комплекса, второй – диполей ЖК молекул, локализованных в квазинематических слоях спирального жидкого кристалла.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0008.

Список литературы / References

- Kelly S.M., O'Neill M. Liquid Crystals for Electro-Optic Applications. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* / Ed. by H.S. Nalwa. N.Y. etc. : Academic Press, 2000, **7**, 1–66.
- Chilaya G. Induction of chirality in nematic phases. *Rev. Phys. Appl.*, 1981, **16**, 193–208. DOI: 10.1051/rphysap:01981001605019300.
- Kitzerow H.-S., Bahr C. Chirality in Liquid Crystals. New York (NY) : Springer-Verlag Inc, 2001.
- Bisoyi H.K., Li Q. Light-Driven Liquid Crystalline Materials: From Photo-Induced Phase Transitions and Property Modulations to Applications. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 15089–15166. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00415.
- Li Q., Green L., Venkataraman N., Shiyanovskaya I., Khan A., Urbas A., Doane J. W. Reversible Photoswitchable Axially Chiral Dopants with High Helical Twisting Power. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 12908–12909. DOI:10.1021/ja0747573.
- Ishida Y., Kai Y., Kato S., Misawa A., Amano S., Matsuoka Y., Saigo K. Two-Component Liquid Crystals as Chiral Reaction Media: Highly Enantioselective Photodimerization of an Anthracene Derivative Driven by the Ordered Microenvironment. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 8241–8245. DOI: 10.1002/anie.200803242.
- Gottarelli G., Spada G.P. Induced Cholesteric Mesophases: Origin and Application. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **123** (1), 377–388. DOI: 10.1080/00268948508074792.
- Celebre G., de Luca G., Maiorino M., Lemma F., Ferrarini A., Peraccini S., Spada G.P. Solute–Solvent Interactions and Chiral Induction in Liquid Crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11736–11744. DOI: 10.1021/ja051589a.
- Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Koifman O.I. Intermolecular interactions and chiral induction in nematic liquid crystal phase by camphorsubstituted 2,3-dicyanopyrazine. *J. Mol. Liq.*, 2017, **244C**, 398–404. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.124.
- Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Monakhov L.O., Burmistrov V.A. Orientational effects of H-bonding in the chirality transfer from (2R,3R) (–) 2,3-butandiol to polar nematic liquid crystal. *J. Mol. Liq.*, 2019, **274**, 550–555. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.159.
- Бурмистров В. А., Новиков И. В., Александрийский В. В., Койфман О. И. Влияние оптически активной 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислоты на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства жидкокристаллической смеси на основе 4-алкилокси -4'-цианобифенилов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 3. С. 41–49. [Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. Influence of Chiral 4-(2-S(+)-Methylbutyloxy)Benzoic Acid on Mesomorphic, Dielectric and Optical Properties of Liquid Crystalline Mixtures Based on 4-Alkyloxy-4'-Cyanobiphenyls. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (3), 41–49. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.41 (in Russ.)].
- Eelkema R., Feringa B.L. Amplification of chirality in liquid crystals. *Org. Biomol. Chem.*, 2006, **4**, 3729–3745. DOI: 10.1039/b608749c.
- Eelkema R. Photo-responsive doped cholesteric liquid crystals, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 1641–1652. DOI: 10.1080/02678292.2011.600779.

14. Кувшинов Г. В., Потемкина О. В., Кувшинова С. А., Койфман О. И. Каламитные трициклические мезогены с хиральным терминальным заместителем // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 1. С. 43–55 [Kuvshinov G.V., Potemkina O.V., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Rod-like mesogenes with three aromatic rings and chiral Terminal substituent. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (1), 43–55. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.43 (in Russ.)].
15. Pieraccini S., Ferrarini A., Spada G.P. Chiral Doping of Nematic Phases and Its Application to the Determination of Absolute Configuration. *Chirality*, 2008, **20**, 749–759. DOI: 10.1002/chir.20482.
16. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М. : KRASAND, 2013. 352 с. [Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. Hydrogen bond in thermotropic liquid crystals. Moscow : KRASAND, 2013, 352 p. (in Russ.)].
17. Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. Influence of the molecular structure of a nematic solvent on hydrogen bonding with non – mesomorphic proton – donors. *Liq. Cryst.*, 1995, **18** (4), 657–664. DOI: 10.1080/02678299508036671.
18. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N. Y. : Oxford University Press, 1989.
19. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98** (7), 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
20. Granovsky A.A. Program Firefly Version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
21. Andrienko G.A. Graphical program ChemCraft, V. 1.8. <http://www.chemcraftprog.com>.
22. Бобрицкая Е. В., Александрийский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. V. Бинарные смеси *n*-бутил-4(4'-этоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбонат + 4-(6-гидроксигексил) оксибензонитрил // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2011. Вып. 2. С. 83–89. [Bobritskay E.V., Alexandriysky V.V., Novikov I.V., Burmistrov V.A. Influence of non-mesomorphic additives on properties of liquid crystalline materials. V. Binary mixtures of *n*-butyl-4(4'-ethoxyphenyloxycarbonyl)phenyl carbonate + 4-(6-hydroxyhexyl)oxybenzonitrile. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2011, 2, 83–89 (in Russ.)].
23. Гребёнкин М. Ю., Ивашенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с. [Grebyonkin M.Yu., Ivashchenko A.V. Zhidkokristallicheskie materialy. M. : Himiya, 1989, 288 p. (in Russ.)].
24. Chizhik V.I., Chernyshev Y.S., Donets A.V., Frolov V.V., Komolkin A.V., Shelyapina M.G. Magnetic Resonance and Its Applications. Cham : Springer, 2014, 782 p. DOI: 10.1007/978-3-319-05299-1.

Поступила 2.11.2020 г.

Received 2.11.2020

Принята 30.11.2020 г.

Accepted 30.11.2020