

УДК 547.571+532.783

С. А. Кувшинова¹, **Н. М. Горшкова¹**, **И. В. Новиков¹**, **К. М. Литов²**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОГЕНОВ С ХИРАЛЬНЫМ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ ТЕРМИНАЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

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

²Ивановская государственная медицинская академия,
пр. Шереметевский, 8, 153000 Иваново, Россия.
E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

Описан синтез хиральных 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-формилазобензола (S-МГПФАБ), 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианоазоксибензола (S-МГПЦАОБ) и 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенила (S-МГПЦБ). Методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР ¹H проведена их структурная идентификация. Методом поляризационной термомикроскопии изучены мезоморфные свойства синтезированных соединений. Установлено, что формилазобензол и цианоазоксибензол с хиральным терминальным заместителем, содержащим гидроксильную группу, не проявляют жидкокристаллических свойств. Цианобифенил S-МГПЦБ образует нематическую фазу в режиме охлаждения. Оптически активный цианобифенил S-МГПЦБ индуцирует образование хиральной нематики в ахиральном 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианобифениле с большим шагом спирали и образованием характерной текстуры «отпечатков пальцев». Методом диэлькометрии получены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости и рассчитана диэлектрическая анизотропия хирального цианобифенила S-МГПЦБ и бинарной системы 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианобифенил (90 %) – S-МГПЦБ (10 %). Установлено, что мезоген S-МГПЦБ имеет небольшую отрицательную диэлектрическую анизотропию. Система ахиральный цианобифенил – S-МГПЦБ имеет положительную диэлектрическую анизотропию. Обсуждается влияние строения синтезированных мезогенов на их физические свойства и свойства систем на их основе.

Ключевые слова: синтез, хиральный терминальный заместитель, ЯМР-спектроскопия, температуры фазовых переходов, анизотропия диэлектрической проницаемости.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.31

S. A. Kuvshinova¹, **N. M. Gorshkova¹**, **I. V. Novikov¹**, **K. M. Litov²**

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MESOGENS CONTAINING CHIRAL TERMINAL SUBSTITUENT WITH HYDROXY GROUP

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

²Ivanovo State Medical Academy, 8 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia.
E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

The synthesis of the chiral 4-[(S)-2-methyl-3-hydroxypropyloxy]-4'-formylazobenzene (S-MHPFAB), 4-[(S)-2-methyl-3-hydroxypropyloxy]-4'-cyanoazoxybenzene (S-MHPCAOb) and 4-[(S)-2-methyl-3-hydroxypropyloxy]-4'-cyanobiphenyl (S-MHPCB) is described. The chemical structures of compounds obtained were characterized by elemental analysis and proton nuclear magnetic resonance spectrometry. The mesomorphic properties have been investigated by polarizing optical microscopy. It is found that the formylazobenzene

and cyanoazoxybenzene containing chiral terminal substituent with hydroxyl group possessed no liquid crystalline properties. Cyanobiphenyl S-MHPCB formed a nematic phase on cooling. Optically active cyanobiphenyl S-MHPCB induced a chiral nematic phase in the mesophase of the supramolecular liquid crystalline 4-(3-hydroxypropyloxy)-4'-cyanobiphenyl with a characteristic «finger print» texture and large value of the pitch of the cholesteric structure. The dielectric constant as a function of temperature has been determined via dielectric measurements, and the dielectric anisotropy of the studied cyanobiphenyl S-MHPCB and system 4-(3-hydroxypropyloxy)-4'-cyanobiphenyl (90 %) – S-MHPCB (10 %) were revealed. It was found that the cyanobiphenyl S-MHPCB exhibited a small negative dielectric anisotropy and the studied mixture exhibited a small positive dielectric anisotropy. The effects of the molecule structure on the mesomorphic and dielectric properties of compounds obtained and their mixtures have been studied and discussed.

Key words: *synthesis, chiral terminal substituent, NMR-spectroscopy, phase transition temperatures, dielectric anisotropy.*

Введение

На современном этапе супрамолекулярная химия – одна из наиболее динамично развивающихся областей исследований во всем мире [1, 2]. Эта область науки включает рассмотрение химических, физических, биологических и иных аспектов более сложных, чем молекулы, химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий. Среди различных типов нековалентных взаимодействий особое место занимает водородная связь. Стереоспецифичная, прочная и динамичная, она признается в супрамолекулярной химии ключевым взаимодействием [3].

Межмолекулярные водородные связи играют одну из решающих ролей при формировании, в том числе, и жидкокристаллических материалов, поскольку процессы супрамолекулярной самосборки могут приводить к возникновению новых свойств – фазовых переходов, фотоэффектов, проводимости, протонного транспорта и др. В связи с этим Н-связанные жидкокристаллические системы следует рассматривать как типичные объекты супрамолекулярной химии, поскольку говорить о мезоморфизме можно только по отношению к достаточно населенному супрамолекулярному ансамблю [4, 5].

С работ Беннета [6] и Грея [7] начинается изучение жидкокристаллических ароматических карбоновых и коричных кислот, которые проявляют мезоморфизм исключительно вследствие образования циклических димеров с Н-связью. Мезогенные димеры – самая простая архитектурная форма супрамолекулярных жидких кристаллов, они наиболее распространены и изучены [8, 9]. Однако наиболее многочисленными являются супрамолекулярные мезогены, формирование которых

происходит за счет процессов межмолекулярного узнавания соединений различного строения. При этом наиболее перспективными строительными единицами признаются азагетероциклические соединения – производные пиридина, азопиридина или 4,4'-бипиридина [10–12].

Изучением мезоморфных систем с Н-связями занимается и наша группа. Для реализации самосборки с образованием полимерных супрамолекулярных ансамблей мы синтезировали бифункциональные мезогенные соединения, содержащие в составе одной молекулы по меньшей мере два специфически взаимодействующих комплементарных заместителя [13–15]. Нам удалось установить некоторые закономерности влияния самосборки посредством Н-связей на мезоморфные, объемные, реологические, диэлектрические, ориентационные и сорбционные свойства подобного рода систем [16, 17]. Синтезированные бифункциональные мезогены перспективны для практического использования в полимерной химии [18, 19], газовой хроматографии [20, 21], электрооптических устройствах [22, 23].

Проведенные ранее исследования позволили перейти к созданию молекулярных структур, образующих мезофазу холестерического типа [24]. При этом для прогнозирования прикладных свойств представляет несомненный интерес установление закономерностей влияния на мезоморфизм и физические характеристики синергетического эффекта самосборки комплементарных мезогенов и их оптической изомерии. Исходя из этого, целью работы явилось получение биароматических мезогенов с хиральным гидроксилсодержащим терминальным заместителем, а также изучение мезоморфных и диэлектрических свойств синтезированных веществ и смесей на их основе.

Эксперимент

Материалы, методы исследований и оборудование

(S)-2-метил-3-гидроксипропил бромистый, 4-гидрокси-4'-цианобифенил, 4-нитротолуол, сера, фенол, 4-гидроксибензальдегид, 4-аминобензонитрил приобретены у компании *Aldrich* и использовались без дополнительной очистки. Хлороформ, нитрит натрия, поташ, этанол приобретены у компании «Вектон» и перед использованием очищались по стандартным методикам [25].

Регистрация спектров ЯМР ^1H и измерение химических сдвигов велось на спектрометре высокого разрешения *Bruker – AVANCE III* с рабочей частотой 500 МГц. Протонная стабилизация проводилась по CDCl_3 . Химические сдвиги измерялись относительно тетраметилсилана в миллионных долях (δ -шкала ТМС). Точность измерения химического сдвига зависит от многих факторов, поэтому была разной для исследуемых образцов, но в целом не превышала $\pm 0,01$ м.д.

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

Измерение оптического вращения синтезированных соединений проводили при помощи фотоэлектрического поляриметра СМ-3. Удельное оптическое вращение в $(\text{град}\cdot\text{мл})\cdot(\text{г}\cdot\text{дм})^{-1}$ рассчитывали по известному уравнению $\alpha_\lambda^t = 100\alpha / L\cdot C$, где α – наблюдаемая величина вращения, L – длина поляриметрической ячейки (дм), C – концентрация раствора в $\text{г}\cdot(100\text{ мл})^{-1}$.

Фазовые состояния синтезированных соединений и смесей на их основе исследовали с ис-

пользованием микроскопа «Полам Р211» с термостолником, который позволяет изменять скорость нагрева от $0,1$ $^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $3,5$ $^\circ\text{C}/\text{мин}$, работать в широком интервале температур (0 – 300 $^\circ\text{C}$) и длительное время поддерживать постоянную температуру. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,1$ $^\circ\text{C}$. Микроскоп снабжен видеокамерой «КРС-S230CWX (3,6 мм)», что позволяет наблюдать фазовые переходы в динамике и фиксировать текстуры фаз в любой момент времени. Температуры фазовых переходов определяли в циклах нагрева и охлаждения. Образцы готовили в виде тонких пленок между предметным и покровным стеклами.

Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора *LCR-817 (INSTEK)* в термостатируемой (с точностью $\pm 0,05$ $^\circ\text{C}$) плоскопараллельной ячейке с зазором 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Измерения производили при различных температурах, задаваемых термостатом, параллельно ϵ_{\parallel} и перпендикулярно ϵ_{\perp} направлению директора. Анизотропию диэлектрической проницаемости рассчитывали по формуле $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. Относительная погрешность измерения определялась статистическим методом и составила для $\epsilon - 1$ % и $\Delta\epsilon - 3$ %.

Синтез

Синтез хиральных 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-формилазобензола (S-МГПФАБ), 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианазоксибензола (S-МГПЦАОБ) и 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенила (S-МГПЦБ) осуществляли согласно схеме 1.

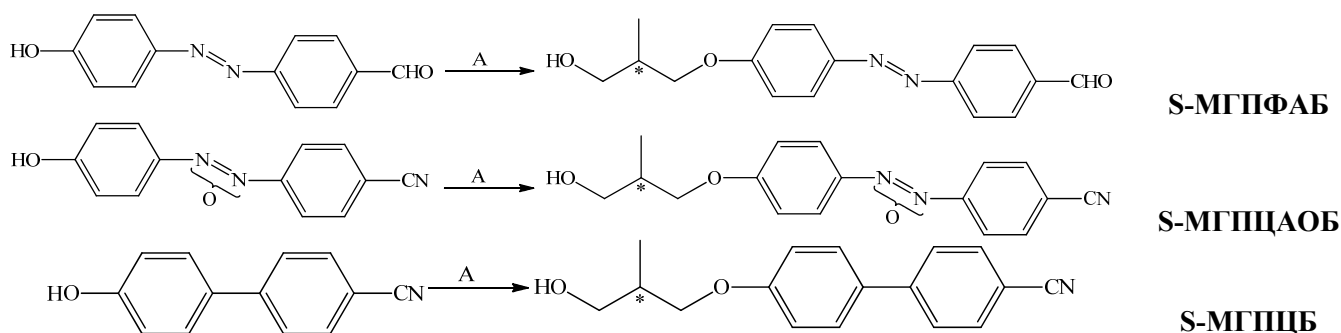


Схема 1. Реагенты и условия: А = 2(S)-метил-3-бромпропан-1-ол, KOH, KI, этанол, кипение, перемешивание 24 ч

Scheme 1. Reagents and conditions: A = 2(S)-methyl-3-bromopropan-1-ol, KOH, KI, ethanol, boiling, 24 h, stir

4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-формилазобензола (S-МГПФАБ). 2,26 г (0,01 моль) 4-гидрокси-4'-формилазобензола растворяли в 15 мл этанола в присутствии 0,84 г (0,015 моль) КОН в 2 мл H₂O. Добавляли 0,6 г (0,0033 моль) KI и по каплям в течение 20 мин 2 г (0,013 моль) 2(S)-метил-3-гидроксипропил бромида в 10 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при кипении 24 ч. После этого выливали в ледяную воду, подкисляли разбавленной HCl до нейтральной реакции, выпавший осадок отфильтровывали. Затем высушенный осадок растворяли в хлороформе, промывали 1Н раствором NaOH, затем 5 раз водой. Органический слой отделяли, высушивали безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлороформ). Выход 2,1 г (87 %), оранжево-красные кристаллы. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,74 д (3H, –CH₃, J 5,17 Гц); 2,17 м (H, –CH–, J 0,64); 2,55 с (1H, –OH, J 0,13 Гц); 3,60 квадрат (H, –CH₂–, J 0,37); 3,76 квадрат (H, –CH₂–, J 0,44); 3,90 квадрат (H, –CH₂–, J 0,29); 4,10 квадрат (H, –CH₂–, J 0,33); 7,08 д (2H_{аром}, J 3,76 Гц); 8,03 д (2H_{аром}, J 6,56 Гц); 8,06 д (2H_{аром}, J 3,59 Гц); 8,15 д (2H_{аром}, J 2,35 Гц), 9,78 с (1H, –CHO, J 1,84 Гц). Найдено, %: C 67,22; H 5,01; N 9,96. C₁₆H₁₅O₃N₂. Вычислено, %: C 67,83; H 5,34; N 9,89. [α]²⁵_D = +8,9 (0,1 г в 5 мл CHCl₃).

Цианоазоксибензол и цианобифенил с гидроксилсодержащим хиральным терминальным заместителем S-МГПЦАОБ и S-МГПЦБ получены аналогично.

4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианоазоксибензол (S-МГПЦАОБ). Выход 81 %, ярко-желтые кристаллы. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,74 д (3H, –CH₃, J 5,17 Гц); 2,17 м (H, –CH–, J 0,64); 2,55 с (1H, –OH, J 0,13 Гц); 3,60 квадрат (H, –CH₂–, J 0,37); 3,76 квадрат (H, –CH₂–, J 0,44); 3,90 квадрат (H, –CH₂–, J 0,29); 4,10 квадрат (H, –CH₂–, J 0,33); 7,33 д (2H_{аром}, J 3,77 Гц); 7,80 д (2H_{аром}, J 6,50 Гц); 8,29 д (2H_{аром}, J 6,39 Гц); 8,46 д (2H_{аром}, J 6,77 Гц). Найдено, %: C 64,06; H 4,67; N 14,23. C₁₆H₁₄O₃N₃. Вычислено, %: C 64,86; H 4,76; N 14,18. [α]²⁵_D = +7,54 (0,1 г в 5 мл CHCl₃).

4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенила (S-МГПЦБ). Выход 84 %, порошок белого цвета. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,74 д (3H, –CH₃, J 5,17 Гц); 2,17 м (H, –CH–, J 0,64); 2,55 с (1H, –OH, J 0,13 Гц); 3,60 квадрат (H, –CH₂–, J 0,37); 3,76 квадрат (H, –CH₂–, J 0,44); 3,90 квадрат (H, –CH₂–,

J 0,29); 4,10 квадрат (H, –CH₂–, J 0,33); 6,94 д (2H_{аром}, J 2,39 Гц); 7,42 д (2H_{аром}, J 5,50 Гц); 7,48 д (2H_{аром}, J 4,10 Гц); 7,76 д (2H_{аром}, J 5,50 Гц). Найдено, %: C 75,89; H 5,33; N 5,65. C₁₆H₁₄O₂N. Вычислено, %: C 76,17; H 5,59; N 5,55. [α]²⁵_D = +9,40 (0,1 г в 5 мл CHCl₃).

Результаты и их обсуждение

Синтез и мезоморфные свойства

В качестве объектов исследования синтезированы биароматические соединения, в которых циклические фрагменты соединены мостиковыми группами –N=N–, –NO=N– и простой связью. В качестве терминальных заместителей использованы полярные группы –CN, –CHO и алифатический оптически активный заместитель с концевой гидроксильной группой. Структурные формулы и нумерация приведены на схеме. Однозначная идентификация синтезированных соединений проведена методами элементного анализа и спектроскопией ЯМР ¹H (см. Экспериментальную часть). Следует отметить хорошую корреляцию найденных экспериментально и вычисленных значений процентного содержания элементов, что указывает на образование в условиях синтеза целевых продуктов и их высокую степень чистоты, достигаемую при очистке. Этот факт подтверждается при анализе спектров ЯМР ¹H синтезированных соединений, в которых, прежде всего, следует отметить отсутствие сигналов примесей. Содержание примесей по данным ЯМР не превышает 0,3 %.

Тип проявляемого мезоморфизма и температуры фазовых переходов относятся к наиболее важным мезоморфным свойствам веществ. Эти параметры представляют собой основной объект исследований физической химии жидких кристаллов, одним из предметов которой является установление корреляций между структурой мезогенных молекул и их мезоморфными свойствами. Исследование мезоморфных свойств синтезированных соединений S-МГПФАБ, S-МГПЦАОБ и S-МГПЦБ, их ахиральных структурных аналогов 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола НО-3-ФАБ, 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианоазоксибензола НО-3-ЦАОБ и 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила НО-3-ЦБ, а также смесей на их основе проводили методом поляризационной термомикроскопии (табл. 1).

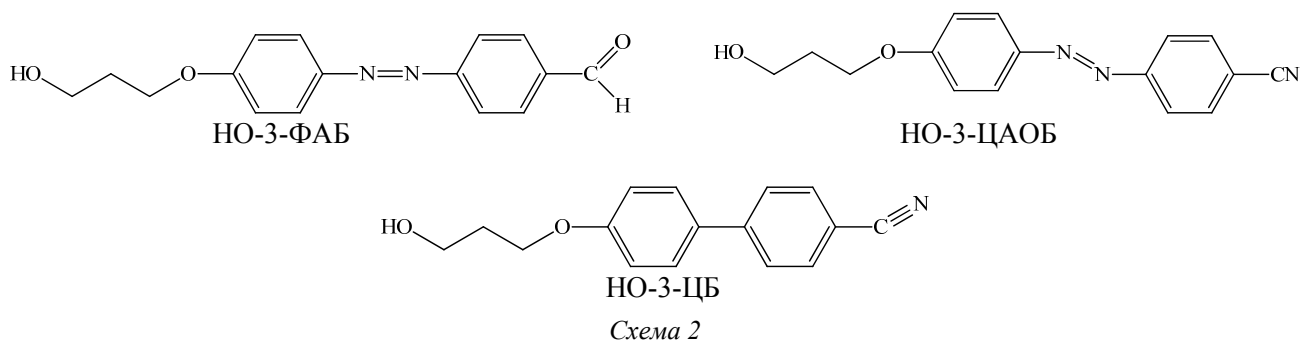


Таблица 1. Температуры фазовых переходов ($^{\circ}\text{C}$, $\pm 0,1$) синтезированных соединений, их структурных аналогов и смесей на их основе

Table 1. Phase transition temperatures ($^{\circ}\text{C}$, $\pm 0,1$) of compounds obtained, their structural analogs and mixtures

Образец	Цикл нагрева	Цикл охлаждения
S-МГПФАБ НО-3-ФАБ [21]	<i>C</i> 124.5 <i>I</i> <i>C</i> 96.3 <i>S_A</i> 136.3 <i>N</i> 145.0 <i>I</i>	<i>I</i> 112.0 <i>C</i> <i>I</i> 141.3 <i>N</i> 130.8 <i>S_A</i> 82.0 <i>C</i>
S-МГПЦАОБ НО-3-ЦАОБ [20]	<i>C</i> 131.8 <i>I</i> <i>C</i> 124.5 <i>N</i> 167.0 <i>I</i>	<i>I</i> 112.4 <i>C</i> <i>I</i> 166.3 <i>N</i> 118.1 <i>C</i>
S-МГПЦБ НО-3-ЦБ [21]	<i>C</i> 81.5 <i>I</i> <i>C</i> 81.3 <i>N</i> 109.0 <i>I</i>	<i>I</i> 58.3 <i>N*</i> 40.0 <i>C</i> <i>I</i> 108.8 <i>N</i> 65.4 <i>C</i>
НО-3-ЦБ 90 % + S-МГПЦБ 10 %	<i>C</i> 77.5 <i>N</i> 100.3 <i>N*</i> 106.3 <i>I</i>	<i>I</i> 105.5 <i>N*</i> 104.0 <i>N</i> 63.5 <i>I</i>
НО-3-ФАБ 60 % + S-МГПФАБ 40 %	<i>C</i> 53.4 <i>N*</i> 122.3 <i>I</i>	<i>I</i> 115.8 <i>N*</i> 41.6 <i>C</i>

Мезоморфные свойства ахиральных формилазобензола НО-3-ФАБ, цианоазоксибензола НО-3-ЦАОБ и цианобифенила НО-3-ЦБ (схема 2) были изучены ранее [20, 21]. Указанные соединения являются энантиотропными жидкими кристаллами. НО-3-ЦАОБ и НО-3-ЦБ проявляют нематический тип мезоморфизма, НО-3-ФАБ является полиморфным мезогеном (табл. 1). Следует отметить, что мезофаза этих веществ отличается повышенной термостабильностью, что обусловлено возникновением супрамолекулярных цепочечных структур за счет достаточно прочных водородных связей. Синтезированные хиральные S-МГПФАБ, S-МГПЦАОБ и S-МГПЦБ также содержат в составе одной молекулы две активных группы – протондонор ($-\text{OH}$) и электронодонор ($-\text{CHO}$, $-\text{CN}$), что может приводить к возникновению межмолекулярных H-связей. В данном случае следствием специфических взаимодействий явилось повышение температуры плавления, как это наблюдается

во многих органических кислотах, спиртах и других соединениях, в результате чего оптически активные азоксибензол S-МГПЦАОБ и формилазобензол S-МГПФАБ не проявляют жидкокристаллических свойств, а цианобифенил S-МГПЦБ образует хиральную нематическую фазу лишь при охлаждении. Учитывая практически полную идентичность описанных ранее и синтезированных нами структур, отличительные особенности мезоморфизма синтезированных веществ обусловлены лишь влиянием хирального терминального заместителя.

С другой стороны, допирование синтезированными оптически активными формилазобензолом S-МГПФАБ и цианобифенилом S-МГПЦБ ахиральных жидких кристаллов НО-3-ФАБ и НО-3-ЦБ приводит к закручиванию мезофазы последних и возникновению хиральной нематики с характерной текстурой «отпечатков пальцев» (рис. 1).

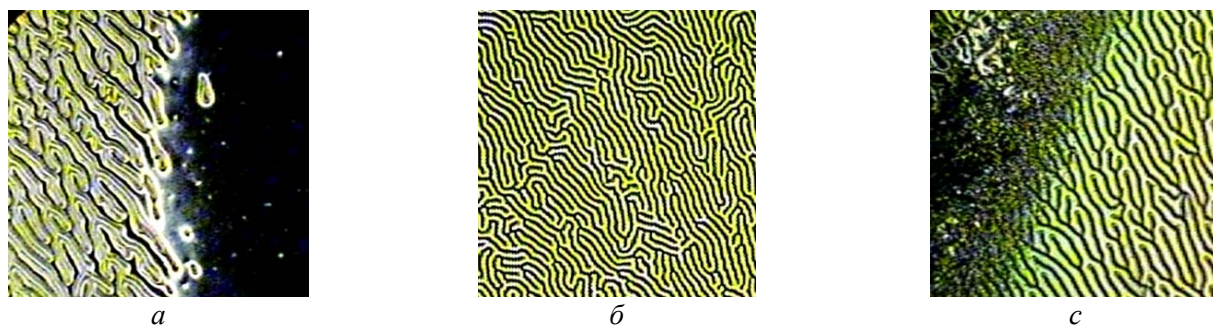


Рис. 1. Текстуальные изменения смеси НО-3-ЦБ 90 % + S-МГПЦБ 10 % при нагревании, скорость нагрева 2 °С/мин: а – переход смеси от гомеотропной ориентации к доменной с текстурой «отпечатков пальцев» при $t = 100,3$ °С; б – текстура «отпечатков пальцев» при $t = 104,0$ °С; с – переход из хиральной нематике в изотроп при $t = 106,3$ °С

Fig. 1. Textural changes of the mixture HO-3-CB 90 % + S-MHPCB 10 % at heating with rate of 2 °C/min: a – transition of mixture orientation from homeotropic to finger-print texture domain at $t = 100,3$ °C; b – finger-print texture at $t = 104,0$ °C; c – transition from chiral nematic to isotropic at $t = 106,3$ °C

Как известно [26], шаг холестерической спирали P_o измеряют различными методами: с использованием клина Кано; при помощи дифракции монохроматического лазерного луча, падающего нормально на ячейку с холестериком; по центральной длине волны стоп-зоны, наблюдаемой в спектрах пропускания или отражения неполяризованного света. Измерить шаг холестерической спирали позволяет также и текстура «отпечатков пальцев». В этом случае максимальное расстояние, наблюдаемое между дифракционными полосками под микроскопом l , равно половине шага спирали и с учетом среднего показателя преломления $P_o = 2l / \langle n \rangle$. Шаг спирали для смеси НО-3-ЦБ 90 % + S-МГПЦБ 10 %, измеренный по текстуре «отпечатков пальцев», составил 16,5 мкм.

Диэлектрические свойства

Одной из важнейших характеристик жидкокристаллических композиционных материалов, используемых в электрооптических устройствах, является анизотропия диэлектрической проницаемости: $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. При этом особое внимание уде-

ляется жидкокристаллическим производным цианобифенила, обладающим высокими значениями $\Delta\epsilon$ и хорошими электрооптическими характеристиками, что обусловлено высокой полярностью соединений подобного рода. На практике зачастую для улучшения эксплуатационных характеристик жидкокристаллических материалов прибегают к допированию их добавками различной природы. В одних случаях это приводит к понижению вязкости систем, что сказывается на быстродействии электрооптических устройств, и к снижению рабочего напряжения, в других – к увеличению контраста и улучшению электрооптических характеристик. Несомненный интерес в последнее время вызывает исследование жидкокристаллических материалов, допированных оптически активными соединениями [27]. Исходя из этого, нами были проведены исследования диэлектрических свойств цианобифенила с гидроксилсодержащим хиральным терминальным заместителем S-МГПЦБ и жидкокристаллической смеси НО-3-ЦБ 90 % + S-МГПЦБ 10 %, результаты которых представлены на рис. 2, 3 и в табл. 2.

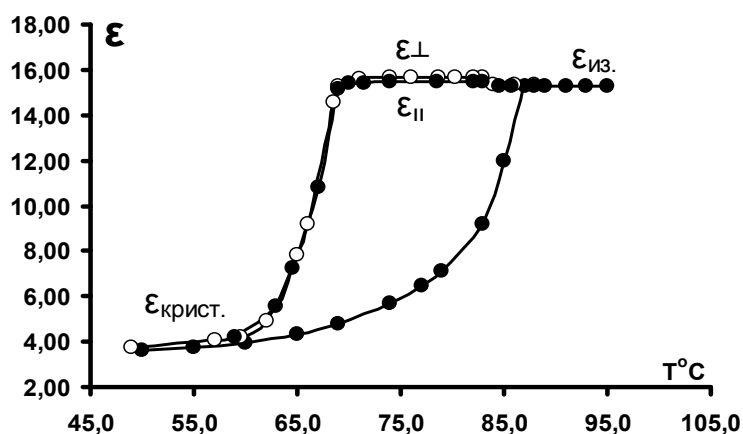


Рис. 2. Температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенила S-МГПЦБ:

● – $\epsilon_{||}$ в режиме нагрева и охлаждения; ○ – ϵ_{\perp} в режиме охлаждения

Fig. 2. Components of dielectric permittivity of 4-[(S) 2-methyl-3-hydroxypropyloxy]-4'-cyanobiphenyl S-MHPCB as functions of temperature: ● – $\epsilon_{||}$ at heating and cooling; ○ – ϵ_{\perp} at cooling

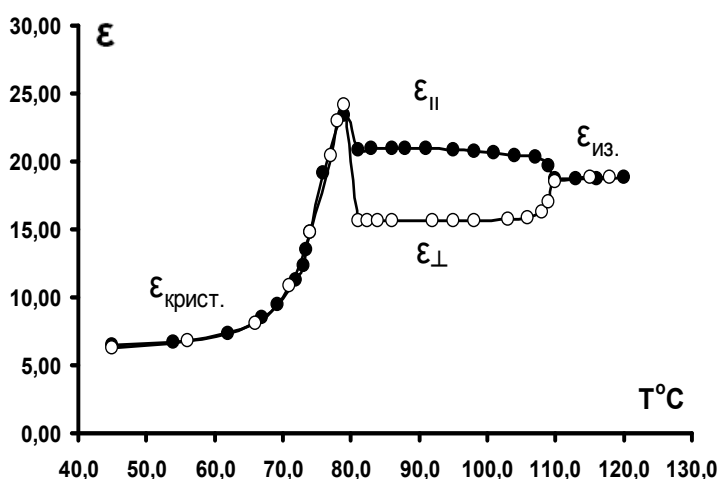


Рис. 3. Температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости смеси 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианобифенил НО-3-ЦБ (90 %) – 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенил S-МГПЦБ (10 %)

Fig. 3. Components of dielectric permittivity of mixture 4-(3-hydroxypropyloxy)-4'-cyanobiphenyl НО-3-ЦБ (90 %) – 4-[(S) 2-methyl-3-hydroxypropyloxy]-4'-cyanobiphenyl S-MHPCB (10 %)

Таблица 2. Диэлектрические свойства жидкокристаллических цианобифенилов и их смеси при $T_{прив.} = -5^{\circ}\text{C}$

Table 2. Dielectric properties of cyanobiphenyl liquid crystals and their mixture at $T_{red} = -5^{\circ}\text{C}$

Образец	ϵ_{is}	$\epsilon_{ }$	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$
НО-3-ЦБ	27,1	34,6	19,5	15,1
S-МГПЦБ	15,2	15,4	15,5	-0,1
НО-3-ЦБ 90 % + S-МГПЦБ 10 %	19,2	20,5	15,7	4,8

Ахиральный цианобифенил с концевой гидроксильной группой в терминальном алифатическом заместителе НО-3-ЦБ имеет высокие значения обеих компонент диэлектрической проницаемости нематика, значение ϵ_{is} изотропной фазы и диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ (табл. 2), что связано с особенностями ассоциативных процессов и в нематической, и в изотропножидкой фазах. Несмотря на практически полную идентичность структур НО-3-ЦБИ и S-МГПЦБ, синтезированный хиральный гидроксилсодержащий цианобифенил S-МГПЦБ ведет себя совершенно иначе. В данном случае наблюдается резкое снижение значений $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} . Принимая во внимание сдвиг директора в каждом слое хирального нематика, происходит эффективная компенсация диполей мезогена в объеме образца, снижение значения диэлектрической анизотропии до нуля и даже смена знака $\Delta\epsilon$. Что касается смеси ахирального и хирального цианобифенилов НО-3-ЦБ 90 % + S-МГПЦБ 10 %, то $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} также снижаются по сравнению с НО-3-ЦБ, тем не менее обнуления $\Delta\epsilon$ не происходит. Дело в том, что магнитное поле, используемое при проведении эксперимента, стремится раскрутить спираль до превращения образца в типичный одноосный нематик. Однако напряженности поля 2000 Гс недостаточно для осуществления полного перехода холестерик – нематик, что и является причиной остаточной диэлектрической анизотропии исследуемой смеси.

Выводы

В работе синтезированы три биароматические потенциально мезогенные соединения с полярными терминальными заместителями, содержащие оптически активный алифатический фрагмент с концевой гидроксильной группой. Методами спектроскопии ЯМР и элементного анализа проведена их однозначная структурная идентификация, измерено удельное оптическое вращение. Методом поляризационной термомикроскопии изучены мезоморфные свойства синтезированных соединений и их смесей с ахиральными структурными аналогами. Установлено, что оптически активный цианобифенил S-МГПЦБ является монотропным нематиком, в то время как формулазобензол S-МГПФАБ и азоксибензол S-МГПЦАОБ не образуют мезофазу. Показано, что S-МГПЦБ и S-МГПФАБ способны индуцировать в ахиральных жидких кристаллах хиральную нематическую фазу

с большим шагом спирали и характерной текстурой «отпечатков пальцев».

Диэлькометрическим методом изучены диэлектрические свойства оптически активного цианобифенила S-МГПЦБ и его смеси с ахиральным аналогом НО-3-ЦБ 90 % + S-МГПЦБ 10 %. Установлено, что анизотропия диэлектрической проницаемости является чрезвычайно чувствительной характеристикой мезофазы по отношению к природе межмолекулярных взаимодействий растворитель – растворенное вещество и закручиванию хиральной нематика, что позволяет рассматривать ее как меру воздействия хирального допанта.

Следует отметить, что все вновь синтезированные и охарактеризованные в настоящей работе соединения перспективны для дальнейших научных исследований. Представляет несомненный интерес установление особенностей влияния концентрации хирального допанта на величину шага спирали и определение энергии ее скручивания. Смесь НО-3-ЦБ 90 % + S-МГПЦБ 10 % перспективна для исследования в качестве стационарной фазы для разделения структурных и оптических изомеров летучих органических веществ методом газовой хроматографии. Кроме этого, тот факт, что S-МГПФАБ и S-МГПЦАОБ не проявляют мезоморфных свойств, не является неблагоприятным, поскольку эти соединения могут быть использованы в качестве допантов для индуцирования хиральной мезофазы. Подобного рода супрамолекулярные жидкокристаллические стационарные фазы способны занять достойное место в единой системе химического анализа и обеспечить высокую эффективность в процессах мониторинга окружающей среды и технологического контроля в химической и нефтехимической промышленности, а также стать востребованными для анализа биологических объектов и стереоселективного синтеза.

Синтез объектов исследования и их структурная идентификация выполнены в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть) № 4.7305.2017/8.9. Изучение мезоморфных и диэлектрических свойств проводили в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проектная часть) № 4.1929.2017/4.6.

Список литературы / References

1. Lehn J.-M. Supramolecular chemistry. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1994, **106** (5), 915–922.

2. Vicens J., Vicens Q. Origins and emergences of supramolecular chemistry. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2009, **65**, 221–235.
DOI: 10.1007/s10847-009-9602-1.
3. Bouteiller L. Assembly via hydrogen bonds of low molar mass compounds into supramolecular polymers. *Adv. Polym. Sci.*, 2007, **207**, 79–112.
DOI: 10.1007/12_2006_110.
4. Greuel J.R., Witte D.K., Morales C.M., Wiegel K.N. Supramolecular main-chain liquid crystalline polymers and networks with competitive hydrogen bonding. *Liq. Cryst.*, 2010, **37** (9), 1127–1131.
DOI: 10.1080/02678292.2010.489157.
5. Naoum M.M., Fahmi A.A., Refaie A.A., Alaasar M.A. Novel hydrogen-bonded angular supramolecular liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2012, **39** (1), 47–61.
DOI: 10.1080/02678292.2011.611262.
6. Bennet G.M., Jones B. Mesomorphism and polymorphism of some *p*-alkoxybenzoic and *p*-alkoxycinnamic acids. *J. Chem. Soc.*, 1939, 420–425.
7. Gray G.W., Hartley J.B., Jones B. Mesomorphism and chemical constitution. V. The mesomorphic properties of the 4-*n*-alkoxydiphenyl-4'-carboxylic acids. *J. Chem. Soc.*, 1955, (4), 1412–1420.
8. Subhapriva P., Vijayanand P.S., Madhu Mohan M.L.N. Synthesis and characterization of supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals comprising of *p-n*-alkoxy benzoic acids with suberic acid and pimelic acid. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2013, **571**, 40–56.
DOI: 10.1080/15421406.2012.741338.
9. Kavitha C., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Thermal analysis of supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals formed by nonyloxy and alkyl benzoic acids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2013, **574**, 96–113.
DOI: 10.1080/15421406.2012.762500.
10. Alaasar M., Tschierske C., Prehm M. Hydrogen-bonded supramolecular complexes formed between isophthalic acid and pyridine-based derivatives. *Liq. Cryst.*, 2011, **38** (7), 925–934.
DOI: 10.1080/02678292.2011.587130.
11. He W.-L., Wang L., Yang Z., Yang H., Xie M.-W. Synthesis and optical behavior of hydrogen-bonded liquid crystals based on chiral pyridine derivative. *Liq. Cryst.*, 2011, **38** (10), 1217–1225.
DOI: 10.1080/02678292.2011.599873.
12. Wei Q., Guo X., Yang H. Synthesis and mesomorphic properties of two series of hydrogen-bonded liquid crystals based on laterally fluorinated benzoic acid and 4,4'-bipyridine with a molar ratio of 2:1. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2012, **557**, 1–10.
DOI: 10.1080/15421406.2011.621807.
13. Кувшинова С. А., Фокин Д. С., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Мезогенные 4-[4-(ω -гидроксиалкокси)фенил]дiazенил коричные кислоты и их 4-цианофениловые эфиры // *Журн. орг. хим.* 2009. Т. 45, № 2. С. 194–196. [Kuvshinova S.A., Fokin D.S., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Mesogenic 4-[4-(ω -Hydroxyalkoxy)phenyl]diazенилcinnamic Acids and Their 4-Сyanophenyl Esters. *Russ. J. Org. Chem.*, 2009, **45** (2), 182–184.
DOI: 10.1134/S1070428009020055].
14. Литов К. М., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Потёмкина О. В., Койфман О. И. Мезогенные 4-алкокси- и 4-(*n*-гидроксиалкокси)-4'-(2,2-дицианоэтилен)азобензолы. I. Синтез методом бескаталитической конденсации Кневенагеля и спектральные характеристики // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 2. С. 5–12. [Litov K.M., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Alexandriyskiy V.V., Potemkina O.V., Koifman O.I. Mesogenic 4-alkoxy and 4-(*n*-hydroxyalkoxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzenes. I. Synthesis by noncatalytic Knoevenagel condensation method and spectral characteristics. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, 2, 5–12 (in Russ.)].
15. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Койфман О. И., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А. Мезогенные 4-(ω -гидроксиалкокси)-4'-формилазобензолы // *Журн. орг. хим.* 2004. Т. 40, № 8. С. 1161–1164. [Kuvshinova S.A., Zav'yalov A.V., Koifman O.I., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. Mesogenic 4-(ω -Hydroxyalkoxy)-4'-formylazobenzenes. *Russ. J. Org. Chem.*, 2004, **40** (8), 1113–1116.
DOI: 10.1023/B:RUJO.0000045889.46816.0b].
16. Бурмистров В. А., Завьялов А. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Александрыйский В. В. Объемные и реологические свойства жидкокристаллических 4-(ω -гидроксиалкокси)-4'-цианобифенилов // *Журн. физ. хим. А.* 2005. Т. 79, № 1. С. 142–145. [Burmistrov V.A., Zav'yalov A.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Aleksandriiskii V.V. Rheological properties and density of liquid-crystal 4-(ω -hydroxyalkoxy)-4'-cyanobiphenyls. *Russ. J. Phys. Chem.* 2005, **79** (1), 130–132].
17. Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Завьялов А. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А. Диелектрические свойства и ориентационная упорядоченность 4-(ω -гидроксиалкокси)-4'-цианобифенилов // *Журн. физ. хим. А.* 2005. Т. 79, № 9. С. 1709–1712. [Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Zav'yalov A.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A. Dielectric properties and orientational order of 4-(ω -hydroxyalkoxy)-4'-cyanobiphenyls. *Russ. J. Phys. Chem.* 2005, **79** (9), 1518–1521].
18. Бурмистров В. А., Кувшинова С. А., Койфман О. И. Термотропные каламитные мезогены как стабилизаторы полиолефинов и поливинилхлорида // *Успехи химии.* 2016. Т. 85, № 2. С. 156–171. [Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Koifman O.I.

- Thermotropic rod-like mesogens as stabilizers for polyolefins and polyvinyl chloride. *Russian Chemical Reviews*, 2016, **85** (2), 156–171. DOI: 10.1070/RCR4477].
19. Кувшинова С. А., Сырбу Е. С., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Молекулярно-анизотропные производные фенилбензоата как стабилизаторы композиций на основе пластифицированного поливинилхлорида // *Журн. прикл. хим.* 2015. Т. 88, № 2. С. 325–331. [Kuvshinova S.A., Syrbu E.S., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Phenyl Benzoate Derivatives with Anisotropic Molecular Structure as Stabilizers for Formulations Based on Plasticized Polyvinyl Chloride. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, **88** (2), 325–330. DOI: 10.1134/S1070427215020214].
 20. Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I. Selectivity, Thermodynamic and Anisotropic Properties of Substituted Liquid-Crystal Cyanoazoxybenzenes as Stationary Phases for Gas Chromatography. *J. Chromatogr. Sep. Tech.*, 2016, **7** (1), 314–321. DOI: 10.4172/2157-7064.1000314.
 21. Кувшинова С. А., Литов К. М., Кувшинов Г. В., Новиков И. В., Александрийский В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Селективные и термодинамические свойства супрамолекулярных жидкокристаллических производных азобензола и бифенила – стационарных фаз в газовой хроматографии // *Журн. общ. хим.* 2016. Т. 86, № 7. С. 1156–1163. [Kuvshinova S.A., Litov K.M., Kuvshinov G.V., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Selective and Thermodynamic Properties of Supramolecular Liquid-Crystalline Derivatives of Azobenzene and Biphenyl as Stationary Phases for Gas Chromatography. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, **86** (7), 1633–1640. DOI: 10.1134/S1070363216070173].
 22. Кувшинова С. А., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. Мезоморфные и диэлектрические свойства систем на основе нематических цианобифенилов // *Журн. общ. хим.* 2015. Т. 85, № 4. С. 582–587. [Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. Mesomorphic and Dielectric Properties of the Systems Based on Nematic Cyanobiphenyls. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, **85** (4), 827–832. DOI: 10.1134/S107036321504009X].
 23. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Dielectric, optical and orientational properties of liquid crystalline 4-alkyloxy-4'-cyanoazoxybenzenes and 4-alkyloxy-4'-cyanoazobenzenes. *J. Mol. Liq.*, 2016, **223**, 1270–1276. DOI: 10/1016/j.molliq.2016.09.064.
 24. Кувшинов Г. В., Потёмкина 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. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.43. [Kuvshinov G.V., Potemkina O.V., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Rod-like mesogenes with three aromatic rings and chiral terminal substituent. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (1), 43–55. (in Russ.)].
 25. Armarego W.L.F., Chai Ch.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Fifth Edition. Butterworth-Heinemann : Elsevier, 2003, 609 p.
 26. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы : Структура и свойства. М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. 480 с. [Blinov L.M. Structure and Properties of Liquid Crystals. Moscow : «LIBROCOM», 2013, 480 p. (in Russ.)].
 27. Kim B., Um Y.J., Jeon S., Kikuchi H., Hong S.-K. Enlargement of blue-phase stability for rod-like low-molecular-weight chiral nematic liquid crystal mixtures. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (11), 1619–1626. DOI: 10.1080/02678292.2014.936531.

Поступила в редакцию 18.09.2017 г.
Received 18 September 2017