

УДК 544.25

В. А. Бурмистров, В. В. Александрийский, И. В. Новиков, О. И. Койфман**МЕХАНИЗМЫ ХИРАЛЬНОГО ТРАНСПОРТА В СИСТЕМАХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ ДОПАНТ – НЕМАТИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Шереметевский пр., 7, 15300 Иваново, Россия
E-mail: burmistrov@isuct.ru, nmr@isuct.ru

Одним из перспективных современных направлений в химии жидких кристаллов является индукция спиральных мезофаз путем инкорпорирования хиральных допантов в матрицу нематиков. Этот процесс связан с уникальным явлением – усилением молекулярной хиральности в жидкокристаллических фазах, что обеспечивает детектирование энантиомеров по их хиральной индукции, намного более чувствительное по сравнению с другими методами.

Актуальность такого подхода обусловлена необходимостью создания перспективных электрооптических устройств отображения информации, работающих со сверхмалыми управляющими напряжениями на твист-эффектах, хроматографических стационарных фаз с высокой хиральной селективностью, гибких магнитов, светочувствительных наноструктур и других интеллектуальных ЖК-материалов. Успешное решение этих задач невозможно без экспериментального исследования и теоретического осмысления механизмов хиральной индукции третьего уровня оптически активный допант – нематический жидкий кристалл. В последнее десятилетие появилось большое число работ, посвященных решению этих проблем. Настоящий обзор посвящен обобщению результатов экспериментального исследования и теоретического описания процессов переноса молекулярной хиральности на ориентационно упорядоченные системы с участием как хиральных молекулярных заместителей с асимметрическим атомом углерода, так и планарных или квазипланарных фрагментов, хирально искаженных один относительно другого.

Обсуждаются стереохимические аспекты индукции, связанные со структурными соответствиями допанта и нематического жидкого кристалла, а также основные классы оптически активных добавок. Представлены данные об актуальности использования в качестве последних металлокомплексных соединений, как вернеровских, так и макрогетероциклических. Особое место уделено анализу результатов исследования механизмов хирального транспорта за счет различных межмолекулярных взаимодействий: водородной связи, аксиальной координации и образования соединений включения. Продемонстрирована высокая эффективность индукции спиральных мезофаз при сочетании разных механизмов самосборки в системах жидкий кристалл – оптически активная добавка.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, хиральность, индукция, допанты, металлокомплексы, параметр порядка, диэлектрические свойства, водородная связь, диполь-дипольная ассоциация, аксиальная координация.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.6

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

MECHANISMS OF CHIRAL TRANSFER IN OPTICALLY ACTIVE DOPANT – NEMATIC LIQUID CRYSTAL SYSTEMS

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

Induction of helical mesophases by incorporating chiral dopants into the nematics matrix is the promising modern trends in the chemistry of liquid crystals. This process is associated with a unique phenomenon - an amplification of chirality in liquid-crystalline phases, which ensures the detection of enantiomers by their chiral induction, much more sensitive than other methods. The relevance of this approach is due to the need to create perspective electro-optical devices operating with ultra-low control voltages based on twist effects, chromatographic stationary phases with high chiral selectivity, flexible magnets, photo-sensitive nanostructures, and other smart LC materials.

The successful solution of these problems is impossible without experimental research and theoretical comprehension of the mechanisms of third level chiral transfer optically active dopant – nematic liquid crystal. In the last decade, a large number of works have appeared on the solution of these problems. This review is devoted to a generalization of the experimental results and a theoretical description of the transfer of molecular chirality to orientationally ordered systems with the participation of both chiral molecular substituents with an asymmetric carbon atom and planar or quasi-planar fragments chirally distorted relative to each other.

The stereochemical aspects of induction associated with the structural correspondences of the dopant and nematic liquid crystal, as well as the main classes of optically active additives, are discussed. Application of metal complexes, both Werner and macroheterocyclic, are presented. Special attention is paid to the results of the mechanisms study of chiral transfer due to various intermolecular interactions: hydrogen bonding, axial coordination, and the formation of inclusion compounds. The high efficiency of induction of spiral mesophases has been demonstrated with a combination of different self-assembly mechanisms in liquid crystal - chiral additive systems.

Key words: liquid crystals, chirality, induction, dopants, metal complexes, order parameter, dielectric properties, hydrogen bond, dipole-dipole association, axial coordination.

1. Индуцированные спиральные жидкокристаллические фазы

Различные аспекты хиральности в жидких кристаллах (ЖК) представляют значительный интерес в научной и технической областях [1, 2]. Наиболее заметным техническим применением спиральных фаз, состоящих из хиральных молекул или индуцированных хиральными допантами в нехиральных ЖК, являются электрооптические устройства отображения информации [3]. Так, ряд электрооптических эффектов, таких как твист-, супертвист-эффекты и переход холестерик-нематик, реализуется именно в спиральных жидкокристаллических фазах [4, 5]. При этом хиральные ЖК фазы, индуцированные оптически активными допантами в нематиках, могут обладать некоторыми преимуществами по сравнению с производными холестерина: низкой вязкостью, широким

температурным интервалом, обширной вариативностью составов [6]. Одно из наиболее перспективных направлений в этой области – это исследование и разработка управляемых светом жидкокристаллических материалов [7, 8]. Фотоуправляемые ЖК являются новым поколением многофункциональных супрамолекулярных материалов – так называемых умных мягких материалов, формируемых путем включения фотохромных хиральных легирующих добавок. Они могут составлять основу для применения интеллектуальных фотоуправляемых жидкокристаллических материалов в фотонике, цветных фильтрах, поляризаторах, полностью оптических отражательных дисплеях, управлении лазерным лучом, хранении голографических оптических данных, датчиках, мягких исполнительных механизмах, нанотехнологии и т. д. [7, 8, 9].

Все это является причиной устойчивого интереса к исследованию электрооптических эффектов в индуцированных ЖК фазах [7, 10]. Кроме того, этот интерес обусловлен еще и возможностью возникновения локальной хиральной упорядоченности с малым шагом спирали в нематических и спектических фазах, образованных ахиральными мезогенами [11].

Однако электрооптика – не единственная область применения индуцированных ЖК фаз. Такие системы перспективны при разработке хроматографических стационарных фаз с высокой хиральной селективностью [12]. На их основе разрабатываются гибкие магниты [13], светочувствительные наноструктуры [14], хирооптические молекулярные переключатели [15–17] и микролинзы для биомиметических оптических систем [18]. В работах [19, 20] показана возможность создания высокочувствительных и селективных сенсоров для обнаружения газов на основе ЖК и химически активных хиральных допантов. Существенный практический интерес может вызвать использование фоточувствительных ЖК допантов в органических солнечных ячейках [21]. Двухкомпонентные системы ЖК – оптически активный допант перспективны в качестве хиральных реакционных сред [22] для проведения высокочелюстиселективных реакций вследствие формирования упорядоченного микроокружения реакционного центра, а также для осуществления быстрого скрининга активности и селективности в процессах асимметрического катализа [23].

Перспективно использование пленок на основе нематических ЖК, допированных хиральными светоправляемыми молекулами, для конструирования молекулярных моторов [24]. В работе [25] описано функционирование однонаправленных вращательных моторов при взаимодействии олигопиридильных лигандов, которые динамически изменяют хиральность при облучении и организуются в металл-геликаты. В обзоре [26] обсуждается поведение наноструктурированных ансамблей жидкокристаллических супермолекул. Показано, что гибкие ЖК-олигомеры могут использоваться не только как компоненты электрооптических композиций, но и в качестве противоопухолевых препаратов.

В работе [27] исследовано допирование нематических ЖК активными хиральными красителями для усиления сигналов круговой поляризованной люминесценции, что может способствовать

развитию технологий 3D-печати. К новым перспективным направлениям, связанным с индуцированными хиральными фазами, можно отнести создание новых ионных жидкостей с термотропной ЖК-фазой на основе производных имидазола, допированных замещенными бинафтилами с высокой закручивающей способностью [28]. Показано, что полученные продукты могут быть использованы как анизотропные ионные проводники и электролиты при электрохимической полимеризации.

Вышеперечисленные возможности использования систем с индуцированными спиральными ЖК-фазами связаны с уникальным явлением – усилением молекулярной хиральности в анизотропных средах [29, 30]. Это явление обеспечивает детектирование следов энантиомеров по их хиральной индукции, намного более чувствительное по сравнению с другими методами [31]. Это позволяет использовать жидкокристаллические матрицы для установления абсолютной конфигурации энантиомеров [32], определения оптической активности природных продуктов и лекарств [33], а также соединений с малой хиральностью [34].

2. Хиральные допанты

Успешное развитие теории и практики индукции спиральных ЖК-фаз невозможно без экспериментального исследования и теоретического осмысления переноса хиральности третьего уровня оптически активный допант – нематический ЖК [1, 29, 31]. Решение этой проблемы привлекает пристальный интерес исследователей в течение длительного времени [31, 35]. Основное внимание уделялось изучению влияния молекулярной структуры хиральных допантов на эффективность скручивания, выражаемую энергией спирального закручивания (helical twisting power НТР), связанной с шагом спирали простым соотношением

$$\text{НТР} = (p \cdot c \cdot r)^{-1}, \quad (1)$$

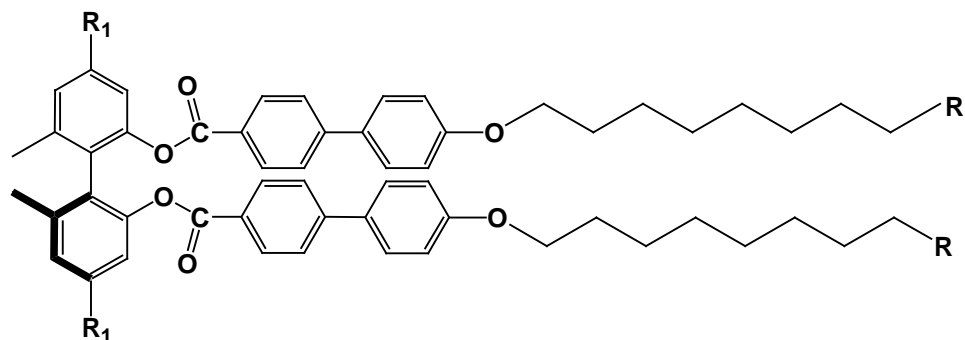
где p – шаг спирали, c – мольная доля допанта, r – его энантиомерная чистота.

Учитывая, что молекулярная хиральность допантов может быть обусловлена как присутствием асимметрических атомов углерода (конфигурационная хиральность), так и асимметрическим расположением плоских циклов (конформационная хиральность) [31, 36], была исследована закручивающая способность многочисленных представителей этих двух классов добавок.

2.1. Допанты с конформационной хиральностью

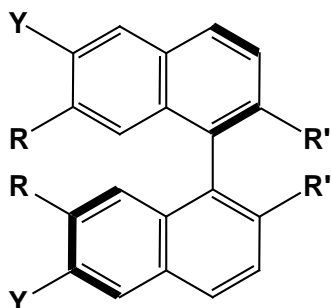
В результате многочисленных исследований было установлено, что допанты с конформационной хиральностью циклов, как правило, демон-

стрируют более высокую НТР, и в последнее время большинство работ в этой области было связано с синтезом и изучением допантов именно этой группы. Среди таких соединений заметное место занимают атропоизомеры – замещенные бифенилы [37, 38] и бинафтилы [39] (схема 1).



$R = H; -OC(O)CHCH_2$ [37]

$R_1 = H; -OCH_3$ [38]



$R = 2\text{-Naph}; t\text{-(Bu)}_2\text{Ph}; \text{Ad}; 9\text{-Phen}; \text{PhCyC}_3\text{H}_7;$
 $\text{CCPhCyC}_3\text{H}_7; \text{CCPhSMe}; \text{H}$

$R' = OCH_2O; OCF_2O; OMe; OCHF_2$

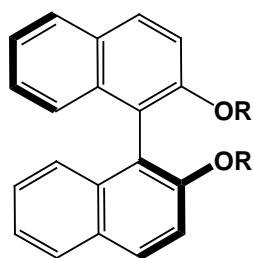
$Y = H; OMe$ [39]

схема 1

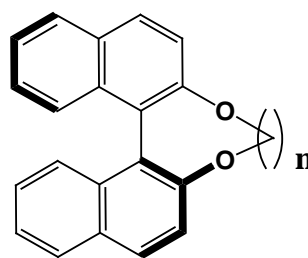
Допанты, представленные на схеме, демонстрируют значения НТР 20–60 μm^{-1} в зависимости от природы заместителей и нематического ЖК. В работе [40], было показано, что закручивающая способность хиральных бифенилов сильно зависит от их молекулярной структуры, что не может быть объяснено в рамках эмпирических корреляционных закономерностей. Полученные результаты интерпретируются авторами в терминах хирально-

сти и анизотропии ближнего порядка и электростатического индукционного эффекта.

В работах [29, 41–43] были установлены интересные закономерности влияния заместителей в положении 2,2' в молекулах 1,1-бинафтилов (соединения на схеме 2) на их закручивающую способность при добавлении в нематический пентилцианобифенил (5CB).



1 – R = H; 2 – R = Me; 3 – R = i-Pr

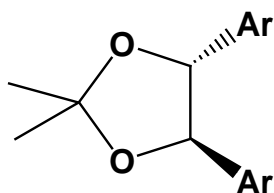


4 – n = 1; 5 – n = 3; 6 – n = 4

схема 2

Так, наличие двух 2,2'-гидроксильных групп (соединение **1**) обеспечивает достаточно высокое значение НТР $32 \mu\text{m}^{-1}$, тогда как их алкилирование (соединения **2** и **3**) приводит к резкому падению НТР ($1,5$ и $8,2 \mu\text{m}^{-1}$). Гидроксильные группы (соединение **1**), образуя внутримолекулярную связь, жестко стабилизируют *цис*-конформацию бинафтильного остова [41] и способствуют эффективному переносу хиральности с допанта на матрицу ЖК. Алкилирование гидроксильных групп благодаря стерическому отталкиванию алкокси-заместителей стабилизирует транс-конформацию бинафтильного фрагмента и резко снижает интенсивность его π - π взаимодействий с ароматическими циклами ЖК. Интересно, что образование молекулярного мостика между 2,2'-положениями (соединения **4,5,6**) повышает НТР до уровня $80 \mu\text{m}^{-1}$, что подтверждает сделанные выводы.

Еще одним классом эффективных хиральных допантов являются производные 1,2-диолю с ароматическими заместителями [29]. Соединения, обладающие 1,3-диоксолановым ядром с ароматическими заместителями, демонстрируют достаточно высокую закручивающую способность (до $101 \mu\text{m}^{-1}$ для соединений **7** (схема 3) [44]). Интересно, что появление в структуре этих соединений четырех ароматических циклов в пропеллерной конформации и фрагмента 1,4-диола (соединения **8** [45]) сопровождается резким ростом НТР (табл. 1) [29, 45], вплоть до $405 \mu\text{m}^{-1}$. Этот факт подтверждает существенную роль внутримолекулярной водородной связи в стабилизации конформации допанта, обеспечивающей оптимальный контакт с ЖК (*host*).



7 (4,5-диарил-1,3-диоксаланы) [44]

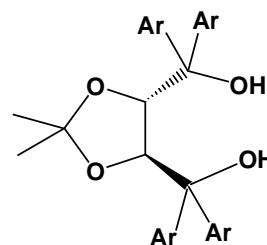
8 ($\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -тетраарил-2,2-диметил-1,3-диоксалан-4,5-диметанол [45])

схема 3

Таблица 1. Энергия спирального закручивания в системах 5CB + соединения 8 [29]

Table 1. Helical twisting power of 5CB + compounds 8 systems [29]

Ar	β , μm^{-1}
фенил	+100
1-нафтил	+230
2-нафтил	+250
6-гидрокси-2-нафтил	+340
9-фенилантрил	+405
4-бифенил	+185

В работе [46] исследовано влияние структуры хиральных допантов на основе 2-пропандиола и мезогенных карбоновых кислот на НТР. Установлена сильная зависимость от строения терминальных заместителей и числа хиральных центров. Показано, что донорные терминальные заместители обеспечивают большую НТР, чем акцепторные.

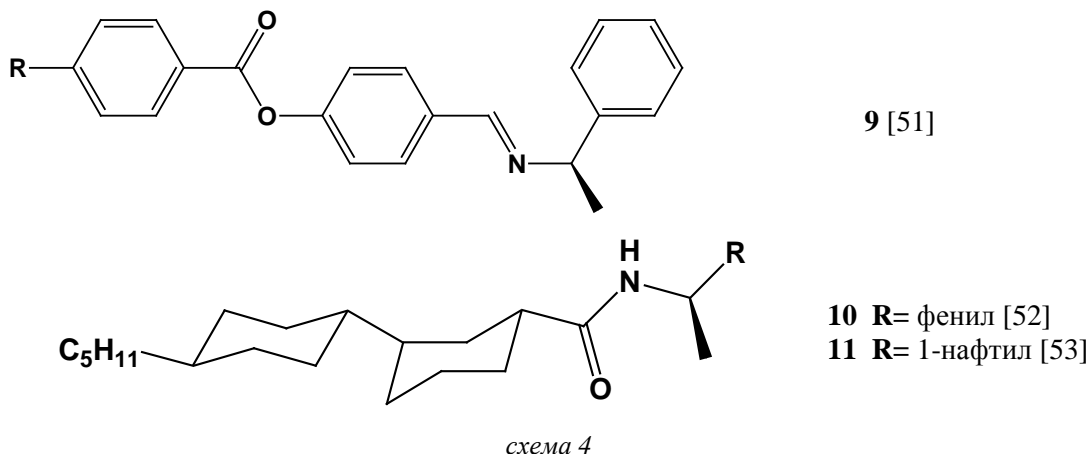
Высокие значения НТР ($50 \mu\text{m}^{-1}$ для нематического основания Шиффа ЕВВА и $160 \mu\text{m}^{-1}$ для нематического цианобифенила 5СВ) были обнаружены при введении N-замещенных (2R,3R)-2,3-бис(4-(4-октилоксифенил)бензоилокси)сукцинимидов [47]. Показано, что объем N-заместителя заметно коррелирует с НТР, а имидокарбонильная группа сильно взаимодействует с цианогруппой 5СВ, обеспечивая высокую закручивающую способность.

Определенный интерес вызывают допанты, содержащие (R)-4-гидрокси-[2,2]-парациклофановый фрагмент [48]. Было показано, что значение НТР сильно зависит от стерических ограничений парациклофановой группы. В обзоре [49] приведены результаты применения допантов с аксиальными хиральными ядрами для индукции полярного порядка в смектических жидкокристаллических фазах. Показано, что варьирование энергии поляризации этих допантов при изменении структуры

ЖК позволяет осуществлять молекулярное распознавание.

2.2. Допанты с конфигурационной хиральностью

Несмотря на огромное число товарных оптически активных веществ, используемых, в частности, в синтезе хиральных биологически активных продуктов, их использование в качестве допантов для индукции спиральных жидкокристаллических фаз оказалось весьма ограниченным. По-видимому, это обусловлено незначительным структурным подобием этих добавок и ЖК, используемых в качестве «хозяина» (*LC hosts*) [50], и, следовательно, невысокой эффективностью хирального транспорта. Поэтому более эффективным оказался подход, связанный с созданием «мезогеноподобных» допантов путем структурной модификации ЖК введением хиральных групп или, наоборот, внедрением мезогенных групп в хиральные молекулы [29]. Этот подход позволил получить хиральные сложные эфиры **9** [51] с НТР от 17 при введении в нематические фенилбензоаты до $42 \mu\text{m}^{-1}$ в 5ОСВ, а также цианобициклогексильные добавки **10,11** для использования в соответствующем ЖК ZLI-1695 [52, 53] (схема 4) с НТР от 27 до $30 \mu\text{m}^{-1}$.

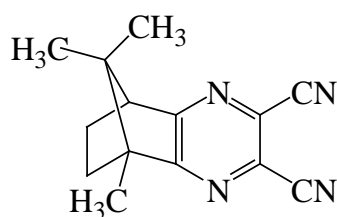


В ряде работ [54–56] исследованы закономерности спиральной индукции допантов с хиральностью, связанной с наличием асимметрических атомов углерода. Было показано, что относительно высокие значения НТР наблюдаются у до-

бавок, обладающих объемными плоскими фрагментами, а закручивающая способность зависит от длины терминальных заместителей, их положения в ядре и типа спейсера между хиральным центром и ядром.

Практически во всех работах отмечалось заметное влияние нематического растворителя (*host effect*) на НТР допанта, что обусловлено природой и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий растворенное вещество – растворитель [35, 57]. Все это позволяет сделать вывод о том, что для осуществления эффективного хирального переноса допант – ЖК должны быть обеспечены оптимальные ориентационные корреляции компонентов за счет сильных межмолекулярных взаимодействий. В качестве таких взаимодействий могут выступать докальные диполь-дипольные контакты [58] и водородные связи [59].

Учитывая, что часто жидкокристаллические композиции, применяемые в электрооптических устройствах, создаются на основе полярных компонентов (замещенные цианобифенилы, цианофенилциклогексаны и др.) [60], представляет несомненный интерес допирование таких жидких кристаллов сильнополярными хиральными добавками. Ранее было показано [61–63], что полярные мезогены эффективно встраиваются в нематическую фазу цианозамещенных ЖК, не оказывают на нее заметного разрушающего воздействия, а в ряде случаев и стабилизируют ее. Кроме того, некоторые полярные мезогены являются эффективными универсальными стабилизаторами полимеров [64]. В связи с этим в качестве полярной хиральной добавки в работе [58] был исследован 1R(+)-1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2,3-дицианопиразин (R(+))CDCP, имеющий высокое оптическое вращение (+22,4° [65] и являющийся прекурсором в синтезе оптически активных макрогетероциклов и их металлокомплексов [66].



R(+))CDCP

К преимуществам CDCP относится небольшой молекулярный размер и отсутствие собственной окраски. Рацемическая смесь (±)CDCP исполь-

зована как модельный допант. В качестве нематического растворителя исследована смесь цианобифенилов из шести компонентов (CB6).

Допирование нематической смеси рацематом (±)CDCP сопровождается трансформацией шпирен-текстуры CB6 в мраморную, тогда как при введении R(+))CDCP образуется текстура отпечатков пальцев, характерная для хиральной нематики. Измерение шага спирали при различных концентрациях добавки позволило рассчитать энергию скручивания НТР 0,57 μm^{-1} . Метод поляризационной термомикроскопии был использован для измерения температур просветления жидкокристаллических композиций. Важной характеристикой влияния немезоморфной добавки на жидкокристаллические свойства является степень ее воздействия на мезофазу, оцениваемая по наклону зависимости относительной температуры просветления (T/T_{NI}) от мольной доли допанта. Расчеты указывают на близость дестабилизирующего воздействия оптического изомера и рацемата на мезофазу ($dT/dn_2 = -1,16$ для R(+))CDCP и $-1,38$ для (±)CDCP. Тем не менее рацемическая смесь (±)CDCP разрушает мезофазу несколько в большей степени, что может быть вызвано усилением разрыхляющего действия смеси изомеров. Методом ЯМР ^1H было показано, что введение камфородинитрила R(+))CDCP несколько понижает параметр ориентационного порядка ЖК, что обуславливает дестабилизирующее влияние допанта.

Учитывая незначительную склонность R(+))CDCP к закручиванию мезофазы, представляло интерес выявить особенности его встраивания в матрицу ЖК методами диэлькометрии и квантово-химических расчетов. Диэлектрические свойства индуцированных фаз на основе полярных мезогенов, используемых в электрооптических устройствах отображения информации, вызывают практический интерес в связи с процессами диполь-дипольной ассоциации молекул ЖК. Известно [67], что для цианопроизводных мезогенов характерна антипараллельная ассоциация, приводящая к компенсации диполей и снижению эффективного дипольного момента. Введение таких сильнополярных добавок, как R(+))CDCP, может существенно влиять на ассоциативные процессы ЖК-хозяина.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости CB6, допированной (\pm)CDCP и R(+)CDCP. Анализ этих данных показывает, что жидкокристаллическая система имеет положительную диэлектрическую анизотропию при всех концентрациях добавки – как энантиомера, так и рацемической смеси. С увеличением температуры

параллельная составляющая диэлектрической проницаемости $\epsilon_{||}$ уменьшается, а ϵ_{\perp} монотонно возрастает и при переходе в изотропную жидкость диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ полностью исчезает, что свидетельствует об исчезновении жидкокристаллической упорядоченности. Диэлектрическая анизотропия с увеличением концентрации (\pm)CDCP несколько уменьшается.

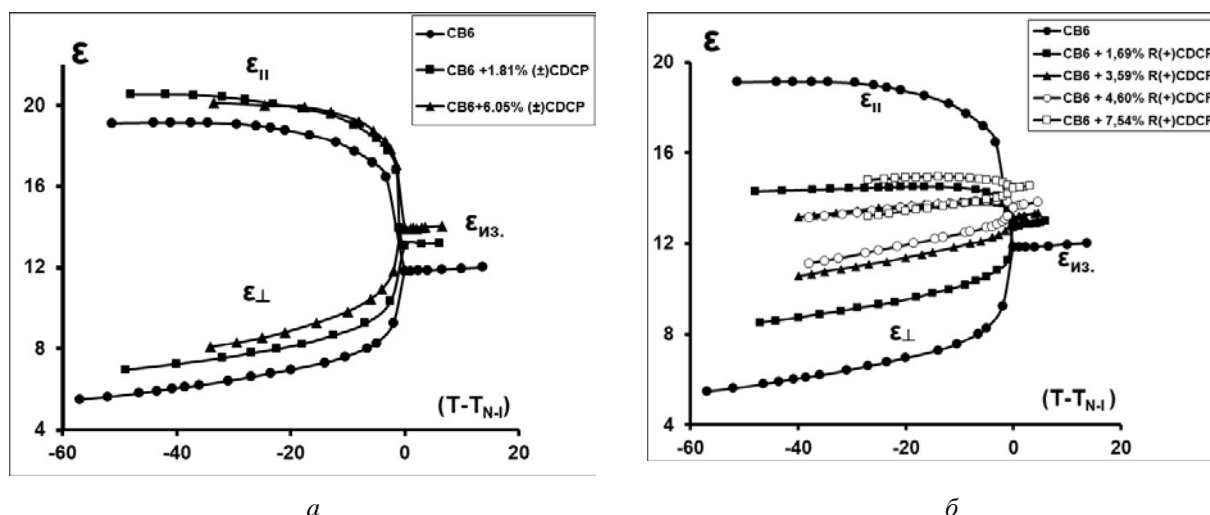


Рис. 1. Температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости растворов (\pm)CDCP (а) и R(+)CDCP (б) в ЖК CB6

Fig. 1. Temperature dependences of the dielectric constant components of solutions (\pm) CDCP (a) and R (+) CDCP (b) in LC CB-6

Тем не менее следует отметить, что дестабилизирующее действие добавки незначительно, что связано с ее высокой полярностью и небольшим молекулярным объемом.

Оптический изомер R(+)CDCP воздействует на диэлектрические свойства ЖК существенно иначе. Введение даже небольших количеств модификатора резко понижает $\epsilon_{||}$ и увеличивает ϵ_{\perp} , что приводит к уменьшению диэлектрической анизотропии таким образом, что при концентрации 7,54 % R(+)CDCP она приближается к нулю. Учитывая основные особенности свойств нематической и геликоидальной (хиральной нематической) фаз, можно сделать следующие выводы. Не обладая оптической активностью, рацемат (\pm)CDCP выступает в роли обычного немезогена, не меняя природу нематической фазы и лишь несколько дестабилизируя последнюю. В то же время оптический

изомер R(+)CDCP закручивает ЖК-структуру, придавая ей спиральный характер. Принимая во внимание сдвиг директора (направления преимущественной ориентации длинных молекулярных осей) в каждом слое хирального нематика, следует ожидать эффективной компенсации диполей мезогена в объеме образца и снижения анизотропии диэлектрической проницаемости до нуля. Тем не менее обнуления $\Delta\epsilon$ не происходит в связи с действием магнитного поля, используемого в диэлектрическом эксперименте, стремящегося раскрутить спираль до превращения последней в типичный одноосный нематик [2]. Однако напряженности поля 1600 Гс, используемого в эксперименте, недостаточно для осуществления полного перехода холестерик – нематик [60], что и является причиной остаточной диэлектрической анизотропии.

Для оценки диполь-дипольной ассоциации может быть использован корреляционный параметр ирквуда g [60, 67], представляющий собой отношение усредненного по всему молекулярному ансамблю эффективного дипольного момента образца $\langle \mu \rangle_{\text{эфф.}}$ к молекулярному дипольному моменту (μ):

$$g = \langle \mu \rangle_{\text{эфф.}}^2 / \mu^2. \quad (1)$$

В отсутствие корреляций $g = 1$. При антипараллельной корреляции молекул дипольные моменты компенсируют друг друга и $g < 1$ и диэлектрическая анизотропия снижается. В случае $g > 1$ диполи ориентируются взаимопараллельно, что должно приводить к увеличению диэлектрической проницаемости.

Таблица 2. Физические параметры изотропной фазы системы CB6+ R(+)-CDCP

Table 2. Physical parameters of isotropic phase of the CB6 + R (+) CDCP system

Концентрация R(+)-CDCP, %	μ , D	ρ , г · см ⁻³	n_i	ϵ_i	g_i
0	4,63	1,0168	1,5761	11,84	0,64
3,59	4,71	1,0253	1,5794	13,14	0,64
4,6	4,73	1,0276	1,5801	13,57	0,88
7,5	4,80	1,0344	1,5817	14,45	0,77

* для расчета использованы расчетные молекулярные дипольные моменты

В таблице 2 представлены параметры, характеризующие ассоциативное состояние ЖК в изотропно-жидкой фазе (g_i), рассчитанные для каждого раствора R(+)-CDCP в CB6 при температуре нематико-изотропного перехода. Величины корреляционных коэффициентов Кирквуда свидетельствуют о компенсации дипольных моментов в результате антипараллельной ассоциации. При этом увеличение концентрации хирального допанта сопровождается ростом параметра g_i вследствие изменения ассоциативного состояния жидкого кристалла. Для оценки наиболее вероятных вариантов встраивания R(+)-CDCP в матрицу CB6 были проведены квантово-химические расчеты, по результатам которых на рис. 2 представлены оптимизированные структуры диполь-дипольных ассоциатов с участием 4-пропилокси-4'-цианобифенила (один из компонентов CB6) и R(+)-CDCP.

Эффективный дипольный момент для изотропной фазы ЖК можно рассчитать на основании теории Онзагера с использованием данных по диэлектрической проницаемости и средних коэффициентов преломления

$$\langle \mu \rangle^2 = \frac{9k_B T}{4\pi N} \times \left[\frac{(\epsilon_i - \epsilon_\infty)(2\epsilon_i + \epsilon_\infty)}{\epsilon_i(\epsilon_\infty + 2)^2} \right] \quad (2)$$

где: k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, $N = N_A \rho/M$, ϵ_∞ – деформационная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_\infty = 1,05n^2$), ρ – плотность, M – молекулярный вес вещества, N_A – число Авогадро, индекс i – изотропная фаза.

Эти данные показывают, что диполь-дипольная ассоциация цианобифенилов приводит к снижению и переориентации дипольного момента ассоциата и, как следствие, к уменьшению диэлектрической анизотропии. Сильнополярный R(+)-CDCP способен конкурировать с ассоциатами (с). Разрушая эти ассоциаты, допant снижает степень ассоциации и компенсацию диполей, ориентированных вдоль длинной оси молекулы ЖК, и, таким образом, приводит к увеличению параметра Кирквуда (табл. 2).

Таким образом, аномалии в диэлектрическом поведении системы CB-6+ R(+)-CDCP объясняются конкуренцией допанта, закручивающего мезофазу, и магнитного поля, стремящегося раскрутить ее, а сильнополярный хиральная добавка способна сильно изменять ассоциативное состояние ЖК.

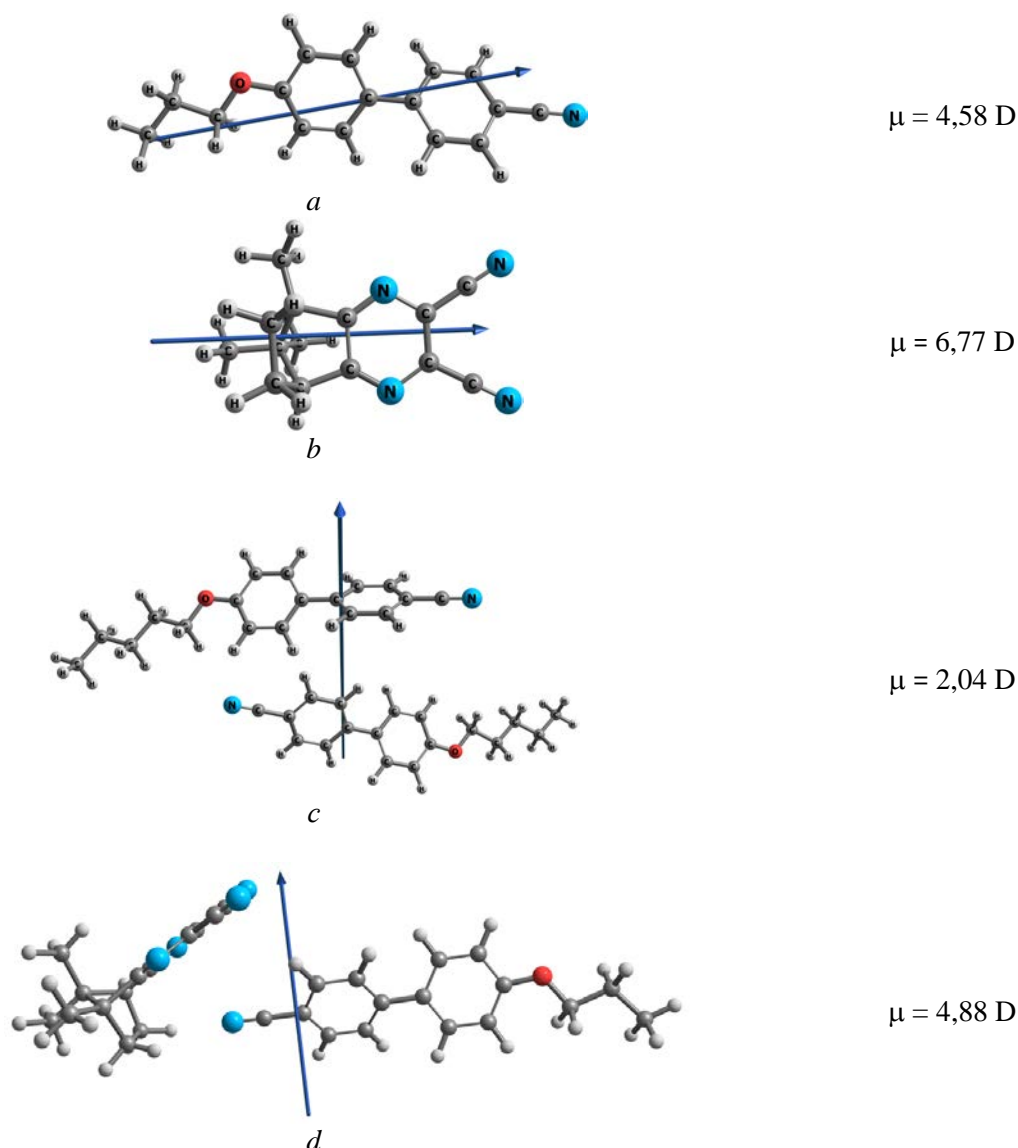


Рис. 2. Оптимизированные структуры 3OCB (a), R(+)-CDCP (b), диполь-дипольного ассоциата (3OCB)₂ (c), R(+)-CDCP-3OCB (d), направления и значения дипольных моментов [58]

Fig. 2. Optimized structures of 3OCB (a), R(+)-CDCP (b), dipole-dipole associate (3OCB)₂ (c) and R(+)-CDCP-3OCB (d), as well as directions and values of dipole moments [58]

В разделе 2.1 была продемонстрирована исключительно важная роль внутримолекулярной водородной связи в обеспечении высокой склонности хиральных допантов к закручиванию нематической фазы ЖК. Межмолекулярная связь нематический ЖК – хиральный допант также явилась предметом ряда экспериментальных исследований. Так, было обнаружено [68], что допирование ЖК веществами, склонными к образованию межмолекулярных Н-связей, приводит к некоторому увели-

чению НТР и лучшей растворимости в нематической фазе.

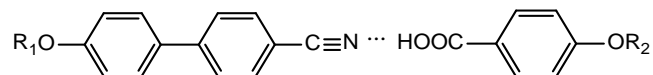
Сообщается о спонтанном образовании хиральной фазы в системе, содержащей ахиральные компоненты [69]. Два молекулярных комплекса, ассоциированных за счет Н-связи между темплатом на основе стилибазола и алкоксибензойными кислотами, обеспечивают образование спиральной изогнутой нематической фазы в широком температурном интервале.

Формирование спиральных самоорганизующихся структур обнаружено при образовании димеров с водородной связью из ахиральных замещенных бифенилкарбоновых кислот [70].

В работе [71] изучено влияние хиральной 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислоты (S+)-МБОБК на физические свойства ЖК-смесей на основе 4-алкилокси-4'-цианобифенилов.



На основании анализа текстур обнаружено образование хиральной нематики при охлаждении изотропного расплава. Фрагменты фазовых диаграмм, относящиеся к изотропному переходу, позволили установить, что хиральная кислота в отличие от большинства немезогенов повышает температуру просветления, т. е. стабилизирует жидкокристаллическую фазу ($dT/dn_2 = +0,127$ мол. доли⁻¹). Учитывая, что температура просветления ЖК пропорциональна анизотропии молекулярной поляризуемости, а в случае стержнеобразных (*rod-like*) молекул – и геометрической анизотропии, повышение термостабильности мезофазы при допировании СВ-6 данным немезогеном нельзя объяснить в рамках только дисперсионных взаимодействий жидкий кристалл – немезоген. Принимая во внимание протондонорный характер S(+)-МБОБК и электронодонорные свойства терминального нитрильного заместителя замещенных цианобифенилов, образующих смесь СВ-6, можно предположить образование межмолекулярных комплексов с водородной связью следующего вида:



Такого рода взаимодействия приводят к тому, что «носителем мезогенности» становится не индивидуальная молекула цианобифенила, а комплекс с Н-связью и существенно большей анизотропией поляризуемости, подобно тому, что происходит при димеризации ароматических карбоно-

вых кислот, приобретающих вследствие этого жидкокристаллические свойства [72]. Специфические взаимодействия, обеспечивая повышение анизотропии поляризуемости, закономерно приводят к росту термостабильности мезофазы (T/T_{NI}). При этом расчеты температурных зависимостей параметра ориентационного порядка (S) из данных по двулучепреломлению свидетельствуют о некотором снижении S при увеличении концентрации хирального допанта.

Диэлектрические параметры ЖК-композиций оказались более чувствительными по отношению к допированию нематического ЖК хиральной кислотой (рис. 3), о чем свидетельствует резкое падение анизотропии $\Delta\epsilon$ при увеличении концентрации S(+)-МБОБК.

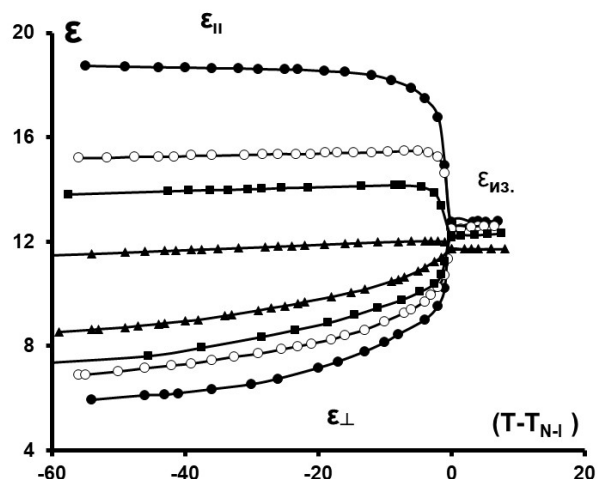


Рис. 3. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости смесей СВ6 + S(+)-МБОБК от приведенной температуры при концентрации добавки: (● – 0 %; ○ – 3 %; ■ – 6 %; ▲ – 10,92 %) [71]

Fig. 3. Dependences of the dielectric constant components of the CB6 + S(+)-MBOBA mixtures on reduced temperature at the additive concentration: (● – 0 %; ○ – 3 %; ■ – 6 %; ▲ – 10,92 %) [71]

В таблице 3 представлены параметры, характеризующие ассоциативное состояние ЖК в изотропно-жидкой фазе (g_i , N_d), рассчитанные для смесей СВ6 при температуре нематико-изотропного перехода.

Таблица 3. Параметр Кирквуда и степень ассоциации в системе 6CB + S(+)-МБОБК

Table 3. Kirkwood's parameter and association degree of the 6CB + S(+)-MBOBA system

Концентрация (S(+)-МБОБК) (вес. %)	g_i	$N_d = (1 - g)/(1 + g)$
0,0	0,66	0.20
3,0	0,70	0.18
6,0	0,71	0.17
10,9	0,72	0.16

Величины корреляционных коэффициентов Кирквуда свидетельствуют о компенсации дипольных моментов в результате антипараллельной ассоциации. При этом введение S(+)-МБОБК сопровождается снижением степени ассоциации (N_d), по мере увеличения концентрации допанта. Вероятной причиной этого является образование комплексов с водородной связью цианобифенил – бензойная кислота.

Кроме того, учитывая оптическую активность S(+)-МБОБК, значительное снижение $\Delta\epsilon$ ЖК при введении добавки может быть объяснено, по-видимому, закручиванием мезофазы и образованием хиральной нематик так же, как и в случае ЖК-растворов хирального дицианпиразина [58]. При этом вследствие сдвига директора в каждом квазинематическом слое на определенный угол, связанный с шагом спирали, происходит компенсация диполей молекул замещенных цианобифенилов, снижение эффективного дипольного момента μ_{eff} и, как следствие, падение $\Delta\epsilon$.

Особенностью межмолекулярных Н-связей в индуцированных хиральных фазах является тот факт, что молекулярные фрагменты исходных нематических ЖК имеют в основном электронодонорный характер. В частности, это касается терми-

нальных групп –CN, ориентация которых практически совпадает с длинной осью цианозамещенных мезогенов, наиболее широко используемых в электрооптических композициях [2–5]. Поэтому для исследования влияния Н-связывания на свойства индуцированных фаз наибольший интерес вызывают протонодонорные хиральные допаны, с такими заместителями, как –COOH, –OH. Эти добавки могут быть моnofункциональными, как вышеописанная S(+)-МБОБК, с образованием двухцентровой водородной связи –CN...HOOC–. При наличии двух протонодонорных групп возможно образование цепочечного ассоциата, состоящего из двух молекул мезогена и одной молекулы допанта.

В работах [73, 74] были исследованы мезоморфные, диэлектрические и ориентационные свойства растворов оптически активного (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиола и рацемического (\pm)-2,3-бутандиола в жидкокристаллической смеси алкоксицианобифенилов (CB6). Было показано, что исходная жидкокристаллическая смесь CB6 в поляризованном свете образует текстуры, характерные для нематической фазы [75] – шпирен при 60 °C [74] и нитевидную текстуру с поверхностными дисклинациями при 25 °C (рис. 4, а).

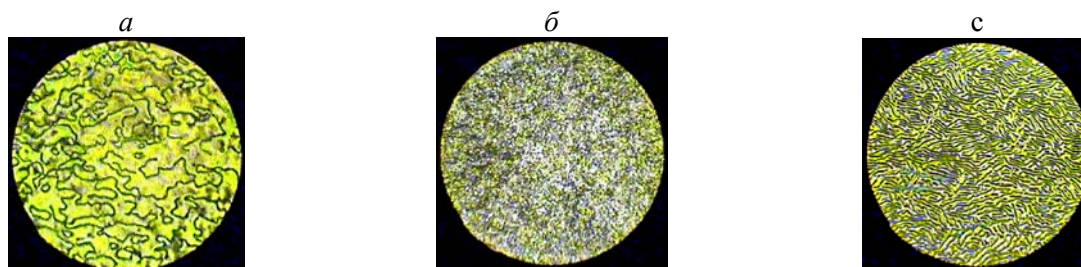


Рис. 4. Текстуры жидкокристаллических композиций:
а – CB6 при 25 °C; б – смесь CB6 + (\pm)BD с концентрацией допанта 6,14 % при 30 °C,
с – смесь CB6 + (R-)BD с концентрацией допанта 10,03 % при 45 °C [73]

Fig. 4. Textures of liquid crystals:
а – CB6 at 25 °C; б – CB6 + (\pm)BD with dopant concentration of 6.14% at 30 °C;
с – CB6 + (R-)BD with dopant concentration of 10.03% at 45 °C [73]

Введение диолов приводит к трансформации текстуры (рис. 4, б, с), что свидетельствует об изменении супрамолекулярной структуры ЖК. При этом допирование хиральным диолом (R-)BD ведет к закручиванию мезофазы и возникновению характерной для хиральной нематики текстуры отпечатков пальцев (рис. 4, с) [75]. Значения шага спирали при разных концентрациях допанта, измеренные непосредственно из текстуры, были использованы для расчета НТР [73], которая оказалась равной $0,440 \mu\text{m}^{-1}$. Измерение температур просветления исследованных композиций позво-

лило установить, что дестабилизирующее действие рацемической смеси (\pm)BD на мезофазу CB6 существенно выше ($dT^*/dx_2 = -0,287$) по сравнению с энантиомером (R-)BD ($dT/dn_2 = -0,137 \text{ мол.доли}^{-1}$). Аналогичный результат был получен и при исследовании воздействия камфорадинитрилов на мезофазу CB6. При этом влияние оптически активного (R-)BD на мезофазу значительно слабее по сравнению с другими немезоморфными добавками [71, 72, 76, 77], что свидетельствует о достаточно эффективном встраивании немезогена в структуру ЖК.

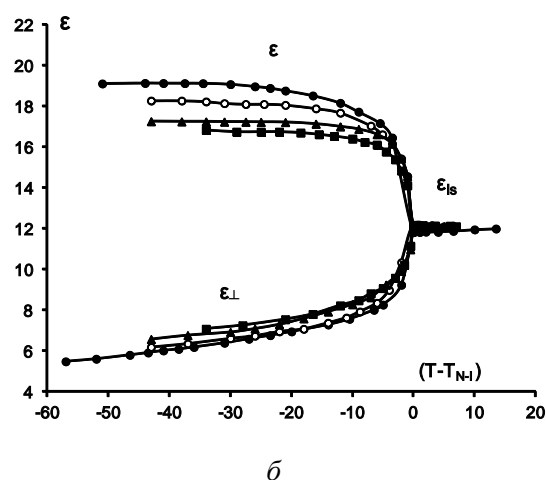
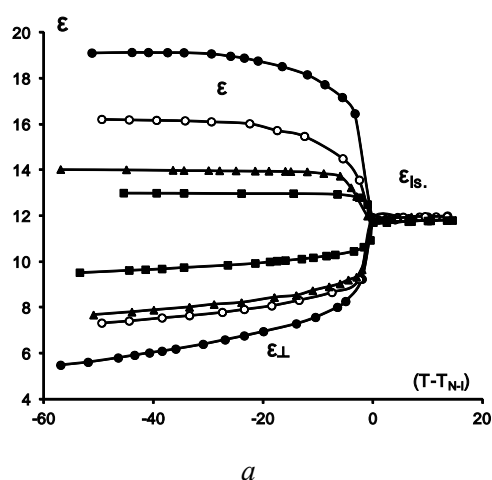


Рис. 5. Температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости систем CB6 + (R-) BD (а) и CB6 + (\pm)BD (б) [74]

Fig. 5. Temperature dependences of the dielectric constant components of CB6 + (R-) BD (a) and CB6 + (\pm)BD (b) systems [74]

На рисунке 5 представлены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости в системах СВ-6, допированных хиральным и ахиральным бутандиолом.

Анализ данных показывает, что введение даже небольших количеств оптически активного модификатора резко понижает $\epsilon_{||}$ и увеличивает ϵ_{\perp} , что приводит к уменьшению диэлектрической анизотропии таким образом, что при концентрации 8,8 % R(-)BD она приближается к нулю (рис. 5, а). В то же время добавление ахиральной рацемической смеси бутандиола снижает диэлектрическую анизотропию незначительно (рис. 5, б). Аналогичное поведение было обнаружено для сильнополяр-

ного хирального допанта 1R(+)-1,7,7-триметил-бицикло[2,2,1]гептан-[2,3,б]-2,3-дицианопиразина (R(+))CDCP [58]. Для оценки степени диполь-дипольной ассоциации был использован корреляционный параметр Кирквуда g , зависимости которого от концентрациях допантов представлены на рис. 6, а.

С ростом концентрации исследуемых допантов параметр Кирквуда возрастает (рис. 6, а), что указывает на уменьшение степени антипараллельной корреляции в мезофазе. Интересно, что при больших концентрациях добавки влияние хирального (R-)BD и его рацемата (\pm)BD на ассоциативное состояние изотропной фазы различно.

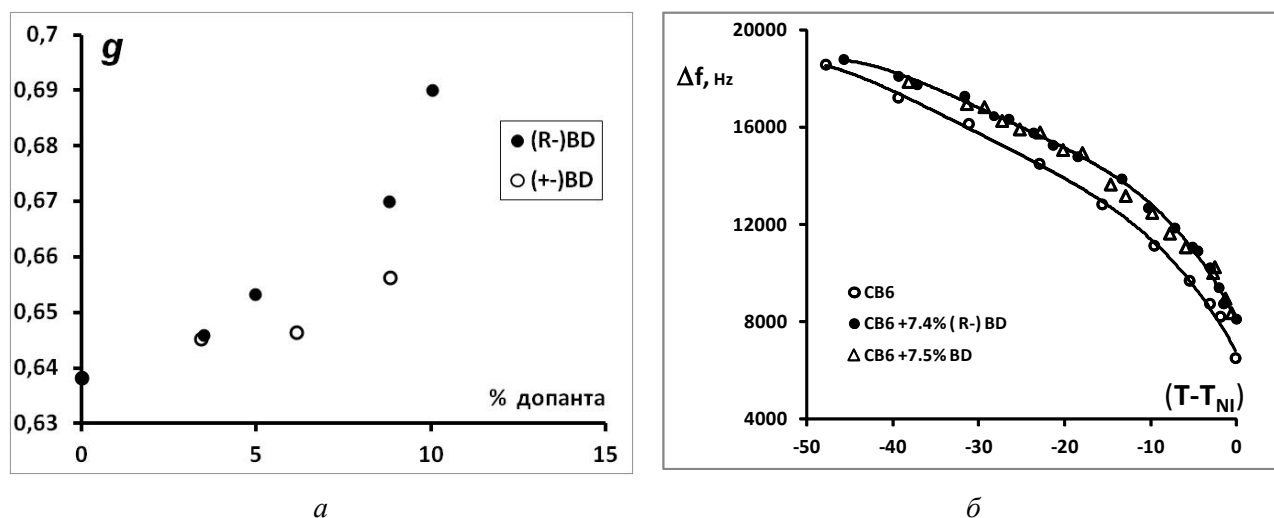


Рис. 6. Концентрационные зависимости фактора Кирквуда (а) и температурные зависимости Δf (б) в системах СВ6+бутандиол при содержании допантов 7,4 % (R)-BD и 7,5 % (\pm)-BD [74]

Fig. 6. Concentration dependences of the Kirkwood's factor (a) and temperature dependences Δf (b) of the CB6 + butanediol systems at the dopant content of 7,4 % (R)-BD and 7,5 % (\pm)-BD [74]

На рисунке 6, б представлены температурные зависимости расщепления (Δf) в спектрах ЯМР ^1H систем СВ6 + 7,4 % (R)-BD и СВ6 + 7,5 % (\pm)-BD, которые характеризуют параметр порядка в мезофазе. Анализ результатов показывает, что степень ориентационной упорядоченности смесей при добавлении 2,3-бутандиола незначительно увеличивается по сравнению с СВ6 без допантов. При этом как для оптически активного бутандиола (R)-BD, так и для рацемической смеси (\pm)-BD зависимости $S \sim f(T - T_{NI})$ практически совпадают. Небольшой рост параметра порядка при этом связан, по-видимому, с образованием Н-комплексов и изменением молекулярной упаковки мезофазы.

Для выявления особенностей характера молекулярных взаимодействий, которые могут иметь место в LC-системе после добавления легирующей примеси, были выполнены квантовохимические расчеты индивидуальных молекул и супермолекул цианобифенил-бутандиол (R)-BD [74]. Для расчетов был выбран один из компонентов смеси СВ6 – 4-пропилокси-4'-цианобифенил (3OCB). Оптимизированные структуры 3OCB, диполь-дипольного ассоциата (3OCB) $_2$ и комплексов состава 1:1 и 2:1 представлены на рис. 7.

Анализ результатов показывает, что расчетный дипольный момент 3OCB равен 4,58 D.

Усредненный дипольный момент для смеси СВ6, рассчитанный по аддитивной схеме, составляет 5,64 D. При образовании антипараллельного ассоциата происходят компенсация молекулярных диполей и снижение результирующего дипольного момента. Как было показано выше, эти процессы отражаются в низких значениях параметра Кирквуда, свидетельствующих о том, что порядка 22 % молекул смеси находятся в составе такого рода ассоциатов.

При добавлении 2,3-бутандиола возможно образование комплексов за счет водородной связи ($-\text{CN} \dots \text{OH}-$) составов 1:1 и 2:1 (рис. 7, с, d). Для оптимизированных супермолекул получены значения межмолекулярных расстояний и энергий устойчивости, свидетельствующих об образовании достаточно прочной водородной связи. Подтверждением образования Н-связи служит эволюция сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C для фрагмента C-CN, непосредственно участвующего в образовании Н-связи, при добавлении 2,3-бутандиола [74]. Так, образование водородной связи сопровождается небольшим смещением в сильное поле сигнала от атома углерода, связанного с нитрильной группой. Это согласуется со значениями магнитного экранирования, рассчитанными для оптимизированных структур 3OCB+(R)-BD.

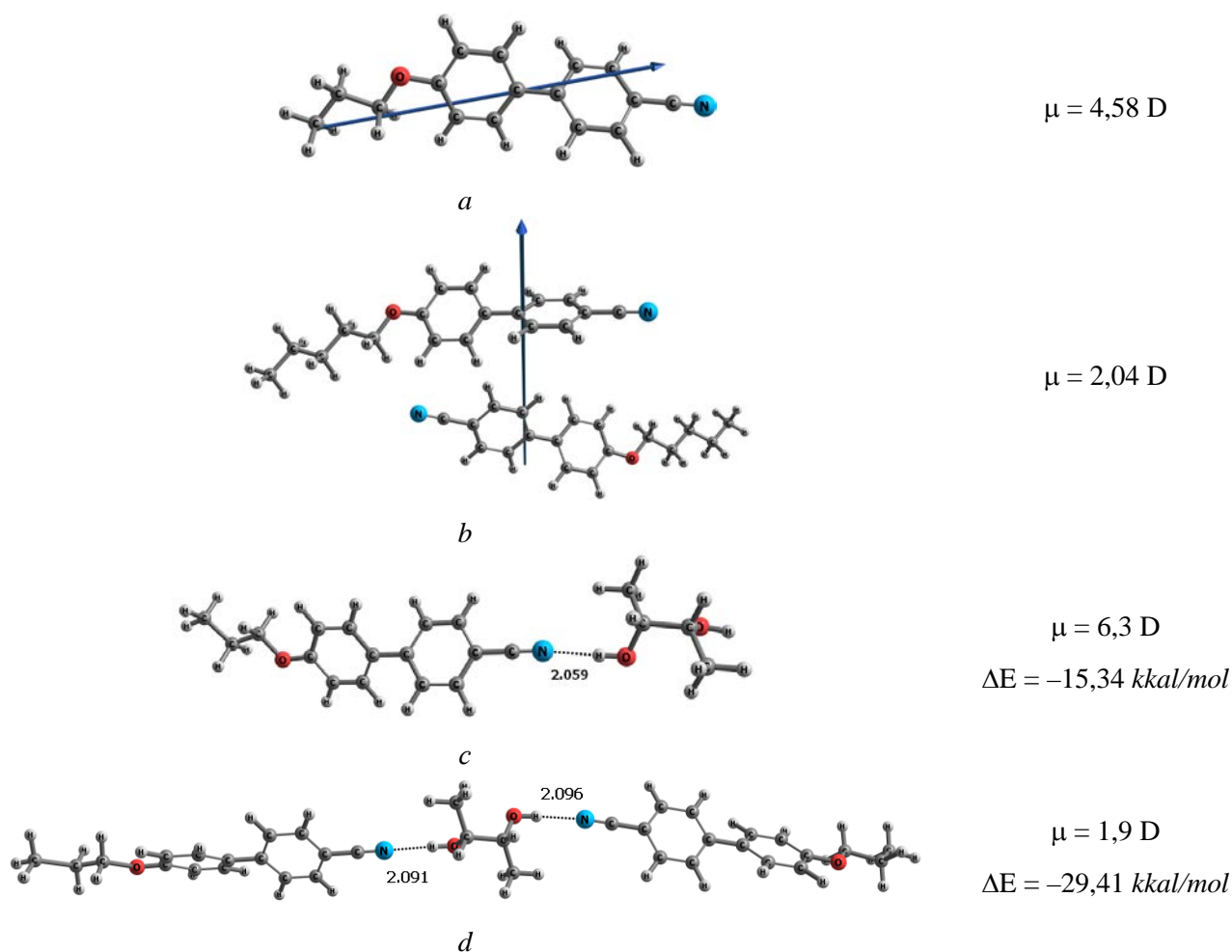


Рис. 7. Оптимизированные структуры 3OCB (*a*), диполь-дипольного ассоциата (3OCB)₂ (*b*), Н-комплексов 3OCB + (R-)BD с соотношением компонентов 1:1 (*c*) и 2:1 (*d*) [74]

Fig. 7. Optimized structures of 3OCB (*a*), dipole-dipole associate (3OCB)₂ (*b*), H-complexes of 3OCB + (R-)BD with the components ratio 1:1 (*c*) and 2:1 (*d*) [74]

Между тем анализ дипольных моментов супермолекул показывает, что в случае комплекса 1:1 полярность смеси должна возрастать. В то же время, учитывая дополнительное влияние уменьшения степени диполь-дипольной ассоциации, следует ожидать увеличения диэлектрической анизотропии. Однако в реальности наблюдается снижение $\Delta\epsilon$. При этом уменьшение параллельной составляющей диэлектрической проницаемости и рост перпендикулярной (рис. 5) соответствуют образованию малополярных супермолекул состава 2:1 (рис. 7).

2.3. Хиральные металлокомплексные допанты

Особое место среди хиральных допантов занимают металлокомплексы [29, 31, 78–80]. Интерес к ним обусловлен возможностью реализации прочных координационных взаимодействий комплексный допант – ЖК. Следует отметить, что бис-хелатный имино-алкоксититановый комплекс **12e** (схема 5) [81] демонстрирует значение НТР, равное $740 \mu\text{m}^{-1}$ в МБА, по-видимому, одно из самых высоких.

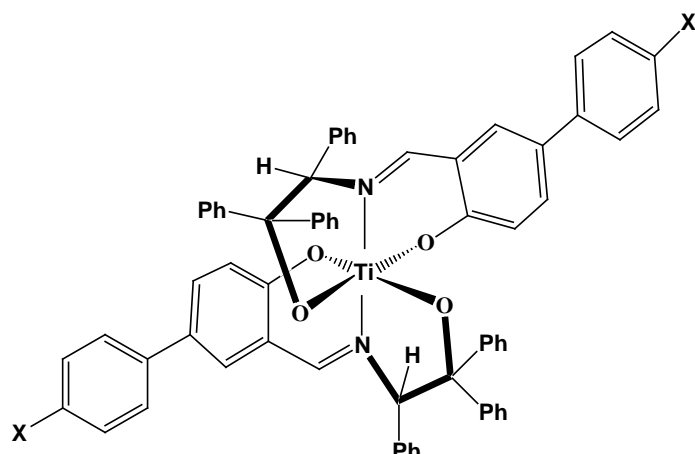
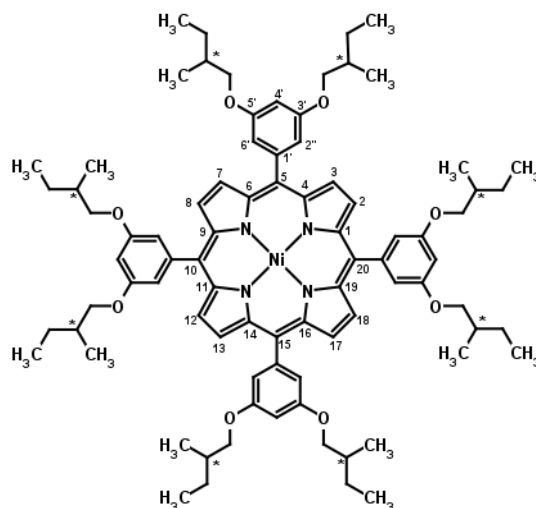
**12** [81]**a** X = H**b** X = OPh**c** X = Cl**d** X = OPr**e** X = OEt

схема 5

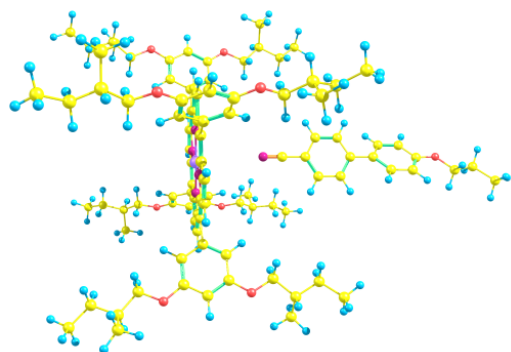
В то же время НТР таких титанатных комплексов по отношению к полярным ЖК, таким как смесь ZLI-1695, существенно ниже ($63\text{--}131\ \mu\text{m}^{-1}$ [80]). Высокая закручивающая способность медных, хромовых и рутениевых хиральных координационных комплексов (выше $100\ \mu\text{m}^{-1}$) отмечена в обзоре [29]. Показано, что высокую склонность к индукции спиральных фаз проявляют металлокомплексы, обладающие как хиральными лигандами, так и хиральностью самого координационного центра. В любом случае высокие значения НТР демонстрируют комплексы с объемными плоским ароматическими лигандами, обеспечивающими жесткий контакт с мезогенными молекулами и, следовательно, высокую эффективность хирального переноса.

В работе [82] синтезирован хиральный октазамещенный тетрапорфирилат никеля (Ni-R(+) TPP), который был исследован в качестве допанта нематических смесей на основе сильнополярных алкоксицианобифенилов (CB6) и эвтектической смеси слабополярных оснований Шиффа – МББА и ЭББА (SB-2) [82]. Анализ текстур жидкокристаллических растворов допанта позволил установить образование хиральных нематических фаз, измерить их температуры просветления, степень воздействия допанта на ЖК и значения шага спирали.

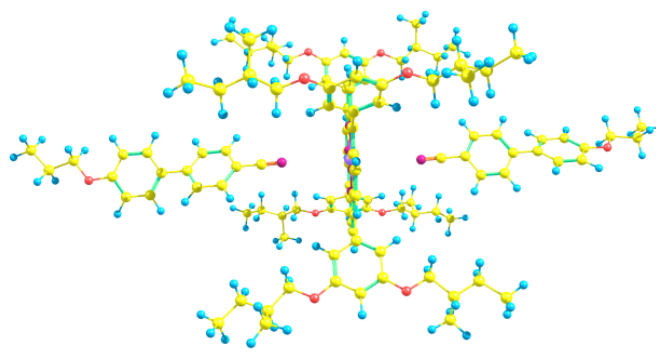


Получены высокие значения НТР скручивания допанта ($126,5\ \mu\text{m}^{-1}$ для CB6 и $63,5\ \mu\text{m}^{-1}$ для SB-2). Обнаружены аномальные температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости ЖК растворов, обусловленные конкуренцией между допантом, закручивающим мезофазу, и магнитным полем, стремящимся раскрутить спираль.

На основе квантово-химических расчетов установлена возможность образования устойчивых сольватов Ni-R(+)TPP с 1 и 2 молекулами алкоксицианобифенилов:



1:1



1:2

Установлены проявления аксиальной координации нитрильной группы ЖК, сопровождающейся ее поляризацией и образования соединений включения со сближением алифатических заместителей порфирина и сжатием хиральной оболочки. Показано, что сольваты с участием оснований Шиффа обладают меньшей устойчивостью из-за невозможности аксиальной координации. Сделанные выводы подтверждены при анализе смещения резонансных сигналов ароматических протонов алкоксицианобифенила при образовании аксиального комплекса и откликов прямых нековалентных взаимодействий компонентов сольватов, зафиксированных при помощи двумерной корреляционной спектроскопии *ROESY*.

Таким образом, было показано, что причиной высокой эффективности хирального переноса с оптически активного порфирина никеля на нематическую смесь цианобифенилов является особый механизм самосборки, сочетающий аксиальную координацию и включение молекулы ЖК в хиральную оболочку допанта.

Выводы

Настоящий обзор посвящен анализу современных представлений о процессах переноса молекулярной хиральности на ориентационно упорядоченные системы с участием допантов как с конформационной, так и с конфигурационной хиральностью. Обсуждаются стереохимические аспекты индукции спиральных фаз, связанные со структурными соответствиями и совместимостью допанта и нематического жидкого кристалла, а также основные классы оптически активных добавок. Представлены данные об актуальности использования в

качестве последних металлокомплексных соединений. Особое место уделено анализу результатов исследования механизмов хирального транспорта за счет различных межмолекулярных взаимодействий: диполь-дипольных, водородной связи, аксиальной координации и образования соединений включения. Продемонстрирована высокая эффективность индукции спиральных мезофаз при сочетании разных механизмов самосборки в системах жидкий кристалл – хиральный допант.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-50354. The reported study was funded by RFBR, project number 19-13-50354.

Список литературы / References

1. Kitzerow H.-S., Bahr C. *Chirality in Liquid Crystals*. New York (NY): Springer-Verlag Inc, 2001.
2. Blinov L.M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer, 2011, XVIII, 439 p. <http://www.springer.com/978-90-481-8828-4>.
3. 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.
4. Yang D.-K., Wu S.-T. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. Second edition (Wiley series in display technology). John Wiley & Sons, Ltd., 2015.
5. Kirsch P., Bremer M. Nematic Liquid Crystals for Active Matrix Displays: Molecular Design and Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4216–4235. DOI: 10.1002/1521-3773(20001201)39:23<4216::AID-ANIE4216>3.0.CO;2-K.
6. Chilaya G. Induction of chirality in nematic phases. *Rev. Phys. Appl.*, 1981, **16**, 193–208. DOI: 10.1051/rphysap:01981001605019300.

7. 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.
8. Li Q., Green L., Venkataraman N., Shiyonovskaya 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.
9. Ma J., Xuan L. Towards nanoscale molecular switch-based liquid crystal displays. *Displays*, 2013, **34**, 293–300. DOI: 10.1016/j.displa.2013.05.005.
10. San Jose B.A., Yan J., Akagi K. Dynamic Switching of the Circularly Polarized Luminescence of Disubstituted Polyacetylene by Selective Transmission through a Thermotropic Chiral Nematic Liquid Crystal. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 10641–10644. DOI: 10.1002/anie.201404250.
11. Abberley J.P., Killah R., Walker R., Storey J.M.D., Imrie C.T., Salamonczyk M., Zhu Ch., Gorecka E., Pociecha D. Heliconical smectic phases formed by achiral molecules. *Nat. Comm.*, 2018, **9**, 228. DOI: 10.1038/s41467-017-02626-6.
12. Патент РФ № 2528126. Способ анализа структурных и оптических изомеров / Онучак Л. А., Арутюнов Ю. И., Кураева Ю. Г., Бурматнова Т. С., Бурмистров В. А., Кувшинова С. А., Литов К. М.; 10.09. 2014. [Russian patent RU 2528126. Method for analysis of structural and optical isomers / L.A. Onuchak, J.I. Arutunov, J.G. Kuraeva, T.S. Burmatnova, V.A. Burmistrov, S.A. Kuvshinova, K.M. Litov; 2014.
13. Matt B., Pondman K.M., Asshoff S.J., ten Haken B., Fleury B., Katsonis N. Soft Magnets from the Self-Organization of Magnetic Nanoparticles in Twisted Liquid Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 12446–12450. DOI: 10.1002/anie.201404312.
14. Eelkema R. Photo-responsive doped cholesteric liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 1641–1652. DOI: 10.1080/02678292.2011.600779.
15. Van Delden R.A., Schoevaars A.M., Feringa B.L. A Novel Donor Acceptor Substituted Chiroptical Molecular Switch: Physical Properties and Photoisomerization Behavior. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, **344**, 1–6. DOI: 10.1080/10587250008023807.
16. Feringa B.L., van Delden R.A., Koumura N., Geertsema E. M. Chiroptical Molecular Switches. *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1789–1816. DOI: 10.1021/cr9900228.
17. Wang Y., Li Q. Light-Driven Chiral Molecular Switches or Motors in Liquid Crystal Media. *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications* / Edited by Quan Li. John Wiley & Sons, Inc., 2012, Ch. 6, 213–249.
18. Popov P., Honaker L.W., Mirheydari M., Mann E.K., Jáklí A. Chiral nematic liquid crystal microlenses. *Sci Reports.*, 2017, **7**, 1603. DOI: 10.1038/s41598-017-01595-6.
19. Popov N., Honaker L.W., Popova M., Usol'tseva N., Mann E.K., Jáklí A., Popov P. Thermotropic Liquid Crystal-Assisted Chemical and Biological Sensors. *Materials*, 2018, **11**, 20. DOI: 10.3390/ma11010020.
20. Cachelin P., Green J.P., Peijs T., Heeney M., Bastiaansen W.M. Optical Acetone Vapor Sensors Based on Chiral Nematic Liquid Crystals and Reactive Chiral Dopants. *Advance Optical Materials*, 2016, **4**, 592–596. DOI: 10.1002/adom.201500549.
21. Iwan A., Boharewicz B., Tazbir I., Hamplová V., Bubnov A. Effect of chiral photosensitive liquid crystalline dopants on the performance of organic solar cells. *Solid-State Electronics*, 2015, **104**, 53–60. DOI: 10.1016/j.sse.2014.11.010.
22. 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.
23. Van Delden R.A., Feringa B.L. Color Indicators of Molecular Chirality Based on Doped Liquid Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 3198–3200. DOI: 10.1002/1521-3773(20010903)40:17<3198::AID-ANIE3198>3.0.CO;2-I.
24. Van Delden R.A., Koumura N., Harada N., Feringa B.L. Unidirectional rotary motion in a liquid crystalline environment: Color tuning by a molecular motor. *PNAS*. 2002, **99**, 4945–4949. DOI: 10.1073/pnas.062660699.
25. Zhao D., van Leeuwen T., Cheng J., Feringa B.L. Dynamic control of chirality and self-assembly of double-stranded helicates with light. *Nature Chemistry*, 2017, **9**, 250–256. DOI: 10.1038/NCHEM.2668.
26. Yoshizawa A. Nanostructured assemblies of liquid-crystalline supermolecules: from display to medicine. *Liq. Cryst.*, 2019, **46**, 1950–1972. DOI: 10.1080/02678292.2019.1611966.
27. Li Y., Liu, K., Li X., Quan Y., Cheng Y. The Amplified Circularly Polarized Luminescence Regulated from D-A type AIE-active Chiral Emitters via Liquid Crystals System. *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 1117–1120. DOI: 10.1039/C9CC09067C.
28. Ahn S., Yamakawa S., Akagi K. Liquid crystallinity-embodied imidazolium-based ionic liquids and their chiral mesophases induced by axially chiral tetra-substituted binaphthyl derivatives. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 3960–3970. DOI: 10.1039/c4tc02968b.
29. Eelkema R., Feringa B.L. Amplification of chirality in liquid crystals. *Org. Biomol. Chem.*, 2006, **4**, 3729–3745. DOI: 10.1039/b608749c.

30. Ferrarini A., Pieraccini S., Masiero S., Spada G.P. Chiral amplification in a cyanobiphenyl nematic liquid crystal doped with helicene-like derivatives. *Beilstein J. of Org. Chem.*, 2009, **5**, (50), 1–8. DOI: 10.3762/bjoc.5.50.
31. Eelkema R. Liquid crystals as amplifiers of molecular chirality [dissertation]. NL: University of Groningen: s.n., 2006.
32. 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.
33. Raynes P., Cowling S.J., Goodby J.W. Investigations of optical activity of natural products and chiral pharmaceuticals using liquid crystal technologies. *Anal. Methods*, 2009, **1**, 88–92. DOI: 10.1039/b9ay00126c.
34. Raynes E.P., Jia X. The measurement of weak chirality using nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2017, **44** (12–13), 1960–1967. DOI: 10.1080/02678292.2017.1363914.
35. Gottarelli G., Spada G.P. Induced Cholesteric Mesophases: Origin and Application. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **123** (1), 377–388. DOI: 10.1080/00268948508074792.
36. Eliel E.L., Wilen S.H. Stereochemistry of Organic Compounds. London: Wiley, 1994.
37. Holzwarth R., Bartsch R., Cherkaoui Z., Solladie G. New 2,2'-Substituted 6,6-Dimethylbiphenyl Derivatives Inducing Strong Helical Twisting Power in Liquid Crystals. *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, **16**, 3536–3541. DOI: 10.1002/ejoc.200500100.
38. Holzwarth R., Bartsch R., Cherkaoui Z., Solladie G. New 2,2'-Substituted 4,4'-Dimethoxy-6,6'-dimethyl[1,1'-biphenyls], Inducing a Strong Helical Twisting Power in Liquid Crystals. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 3931–3935. DOI: 10.1002/chem.200400035.
39. Kühn C., Bremer M., Schreiner P.R. Highly efficient chirality inducers in nematic liquid crystals: synthesis of 7,7'-disubstituted 2,2'-methylenedioxy-1,1'-binaphthyls. *Liq. Cryst.*, 2019, **46** (12), 1763–1768. DOI: 10.1080/02678292.2019.1599455.
40. di Matteo A., Todd S.M., Gottarelli G., Solladie G., Williams V., Lemieux R.P., Ferrarini A., Spada G.P. Correlation between Molecular Structure and Helicity of Induced Chiral Nematics in Terms of Short-Range and Electrostatic-Induction Interactions. The Case of Chiral Biphenyls. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7842–7851. DOI: 10.1021/ja010406r.
41. Gottarelli G., Spada G.P. Bartsch R., Solladie G., Zimmermann R. Induction of the Cholesteric Mesophase in Nematic Liquid Crystals: Correlation between the Conformation of Open-Chain Chiral 1,1'-Binaphthyls and Their Twisting Powers. *J. Org. Chem.* 1986, **51**, 589–592. DOI: 10.1021/jo00355a003.
42. Gottarelli G., Hibert M., Samori B., Solladi G., Spada G.P., Zimmermann R. Induction of the Cholesteric Mesophase in Nematic Liquid Crystals: Mechanism and Application to the Determination of Bridged Biaryl Configurations. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7318–7321. DOI: 10.1021/ja00363a019.
43. Rosini C., Rosati I., Spada G.P. A Conformational Analysis of Mono and Dialkyl Ethers of 2,2'-Dihydroxy-11, '-binaphthalene by Circular Dichroism Spectroscopy and Cholesteric Induction in Nematic Liquid Crystals. *Chirality*, 1995, **7**, 353–358. DOI: 10.1002/chir.530070508.
44. Rosini C., Spada G.P., Proni G., Masiero S., Scamuzzi S. Conformational Analysis of Some trans-4,5-Diaryl-1,3-dioxolanes by CD Spectroscopy and Induction of Cholesteric Mesophases in Nematic Solvents: A Correlation between Twisting Power and Structure of the Dopant. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 506–512. DOI: 10.1021/ja962445m.
45. Seebach D., Beck A.K., Heckel A. TADDOLs, their Derivatives and TADDOL Analogues: Versatile Chiral Auxiliaries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 92–138. DOI: 10.1002/1521-3773(20010105)40:1<92::AID-ANIE92>3.0.CO;2-K.
46. Zhang H., Liu W., Qin A., Wang F., Zhao L., Zhang S., Li Y., Yang H. Helical twisting behaviour of new chiral dopants with (S)-1, 2-propanediol units for nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2010, **37**, 317–324. DOI: 10.1080/02678290903564429.
47. Kishikawa K., Furukawa Y., Watanabe T., Kohri M., Taniguchi T., Kohmoto S. Why chiral tartaric imide derivatives give large helical twisting powers in nematic liquid crystal phases: substituent-effect approach to investigate intermolecular interactions between dopant and liquid crystalline molecules. *Liq. Cryst.*, 2017, **44**, 956–968. DOI: 10.1080/02678292.2016.1255361.
48. Mandle R.J., Goodby J.W. An experimental and computational study of calamitic and bimesogenic liquid crystals incorporating an optically active [2,2]-paracyclophane. *Liq. Cryst.*, 2018, **45** (11), 1567–1573. DOI: 10.1080/02678292.2018.1453559.
49. Lemieux R.P. Molecular recognition in chiral smectic liquid crystals: The effect of core–core interactions and chirality transfer on polar order. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 2033–2045. DOI: 10.1039/b612122p.
50. Finkelmann H., Stegemeyer H. Temperature Dependence of the Intrinsic Pitch in Induced Cholesteric Systems. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 1302–1308.
51. Semenkova G.P., Kutulya L.A., Shkol'nikova N.I., Khandrimalova T.V. New chiral imines based on S- α -phenylethylamine and S- α -benzylethylamine in induced cholesteric and smectic mesophases: II. Behavior of chiral dopants in ester liquid-crystal systems. *Crystallogr. Rep.*, 2001, **46**, 118–125. DOI: 10.1134/1.1343139.

52. Kuball H.-G., Brüning H., Müller T., Türk O., Schönhöfer A. Helical twisting power of chiral mono- and bis-aminoanthraquinones. Intramolecular and intermolecular chirality transfer in liquid-crystal phases. *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 2167–2174. DOI:10.1039/JM9950502167.
53. Kuball H.-G., Brüning H. Helical Twisting Power and Circular Dichroism as Chirality Observations: The Intramolecular and Intermolecular Chirality Transfer, *Chirality*. 1997, **9**, 407–423. DOI:10.1002/(SICI)1520-636X(1997)9:5/6<407::AID-CHIR3>3.0.CO;2-2.
54. Bauer M., Hartmann L., Kleinpeter E., Kuschel F., Pithart C., Weissflog W. Chiral Dopants Derived from Ephedrine/Pseudoephedrine: Structure and Medium Effects on the Helical Twisting Power. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **608** (1), 14–24. DOI: 10.1080/15421406.2014.949592.
55. Tojo K., Aoki Y., Yasutake M., Hirose T. Synthesis of optically active 4,4,4-trifluoro-3-{4-(4-methoxyphenyl) phenyl}butanoic acid and its application to chiral dopant for nematic liquid crystals. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, **127**, 620–626. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2005.11.005.
56. Huang W., Zhang X.G., Yang G.D., Bian Z.Y., Wu X.J., Ma G.J., Huang Q., Yang H. Influence of terminal alkyl chain length on helical twisting property of chiral 1,2-propanediol derivatives. *Chinese Chem. Lett.*, 2009, **20**, 1435–1438. DOI: 10.1016/j.ccl.2009.06.016.
57. 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.
58. 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. *Mol. Liq.*, 2017, **244C**, 398–404. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.124.
59. 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. *Mol. Liq.*, 2019, **274**, 550–555. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.159.
60. Dunmur D.A. Liquid Crystals: Fundamentals. 1st ed, World Scientific Pub. Co Inc, 2002.
61. Aleksandriiskaya E.V., Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Tararykina T.V., Maizlish V.E., Burmistrov V.A. Effects of Nonmesomorphic Substituted Benzonitriles on the Dielectric Properties of Cyanobiphenyl Liquid Crystals. *Rus. J. of Phys. Chem. A*, 2008, **82**, 1211–1214. DOI: 10.1134/2FS0036024408070285.
62. Бобрицкая Е. В., Александрийский В. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. III. Смеси цианопроизводных мезогенов с гидроксил-производными бензонитрила // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010. Вып. 1. С. 94–100. [Bobritskaya E.V., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Influence of non-mesomorphic additives on the properties of liquid crystal materials. III. Mixtures of cyano derivatives of mesogens with hydroxyl derivatives of benzonitrile. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2010, (1), 94–100. (in Russ.)].
63. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Коифман О. И. Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент – жидкий кристалл. IV. Нематические циано-дифенилы // *Журн. физ. химии.*, 1989. Т. 63. С. 1642–1644. [Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. Orientation properties of complexes with hydrogen bonding non-mesomorphic component-liquid crystal. IV. Nematic cyanodiphenyls. *Rus. J. Phys. Chem.*, 1989, **63**, 1642–1644. (in Russ.)].
64. Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Koifman O. I. Thermotropic rod-like mesogens as stabilizers for polyolefins and polyvinyl chloride. *Russian Chem. Rev.*, 2016, **85**, 156–171. DOI: 10.1070/RCR4477.
65. Filatov M.S., Trukhina O.N., Rodríguez-Morgadec M.S., Islyaikin M.K., Koifman O.I., Torres T. Synthesis and spectroscopic properties of chiral bornane[2,3-b]pyrazino-fused [30]trithiadodecaza-hexaphyrins. *Porphyrins Phthalocyanines*, 2014, **18**, 1014–1020. DOI: 10.1142/S1088424614500771.
66. Jang C.K., Byun S.H., Kim S.H., Lee D.K., Jaung J.Y. Synthesis and optical properties of tetrapyrazino-porphyrazines containing camphorquinone group. *Porphyrins Phthalocyanines*, 2009, **13**, 794–797. DOI:10.1142/S1088424609000991.
67. Jeu W.H. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. London : Gordon and Breach, 1980.
68. Duda L., Czajkowski M., Potaniec B., Vaňkátová P. Helical twisting power and compatibility in twisted nematic phase of new chiral liquid crystalline dopants with various liquid crystalline matrices. *Liq. Cryst.*, 2019, **46** (12), 1769–1779. DOI: 10.1080/02678292.2019.1599454.
69. Walker R., Pocięcha D., Abberley J.P., Martinez-Felipe A., Paterson D.A., Forsyth E., Lawrence G.B., Henderson P.A., Storey J.M.D., Gorecka E., Imrie C.T. Spontaneous chirality through mixing achiral components: A twist-bend nematic phase driven by hydrogen-bonding between unlike components. *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3383–3386. DOI: 10.1039/c8cc00525g.

70. Goodby J.W., Saez I.M., Cowling S.J., Gortz V., Draper M., Hall A.W., Sia S., Cosquer G., Lee S.-E., Raynes E. P. Transmission and Amplification of Information and Properties in Nanostructured Liquid Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 2754–2787. DOI: 10.1002/anie.200701111.
71. Бурмистров В. А., Новиков И. В., Александрыйский 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.)].
72. Бурмистров В. А., Александрыйский 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.)].
73. Новиков И. В., Александрыйский В. В., Монахов Л. О., Бурмистров В. А. Влияние (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиола на мезоморфные и оптические свойства жидкокристаллических смесей на основе 4-алкилокси-4'-цианобифенилов // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2018, **18** (2), 86–94. [Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Monakhov L.O., Burmistrov V.A. Influence of (2R,3R)-(-)-2,3-Butanediol on Mesomorphic and Optical Properties of Liquid Crystalline Mixtures on the Base of 4-Alkyloxy-4'-Cyanobiphenyls. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (2), 86–94. DOI: 10.18083/LCAppl.2018.2.86. (in Russ.)].
74. 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. *Mol. Liq.*, 2019, **274**, 550–555. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.159.
75. Dierking I. Textures of liquid crystals. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, GmbH, KgaA, 2003.
76. 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.
77. Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. Orientational effects of hydrogen bonding in liquid crystalline in solutions containing Schiff bases. *Liq. Cryst.*, 1992, **12** (3), 403–415. DOI: 10.1080/02678299208031057.
78. Watanabe G., Yoshida J. Molecular Dynamics Approach for Predicting Helical Twisting Powers of Metal Complex Dopants in Nematic Solvents. *J. Phys. Chem. B.*, 2016, **120**, 6858–6864. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04669.
79. Yoshida J., Watanabe G., Kakizawa K., Kawabata Y., Yuge H. Tris(β-diketonato) Ru(III) Complexes as Chiral Dopants for Nematic Liquid Crystals: the Effect of the Molecular Structure on the Helical Twisting Power. *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11042–11050. DOI: 10.1021/ic401240f.
80. Engelmann M., Braun M., Kuball H.-G. Helical twisting power of chiral titanium complexes in nematic compounds. *Liq. Cryst.*, 2007, **34**, 73–77. DOI: 10.1080/02678290601061496.
81. Braun M., Hahn A., Engelmann M., Fleischer R., Frank W., Kryschi C., Haremza S., Krschner K., Parker R. Bis-Chelated Imine-Alkoxytitanium Complexes: Novel Chiral Dopants with High Helical Twisting Power in Liquid Crystals. *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 3405–3412. DOI: 10.1002/chem.200401292.
82. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Semeikin A.S., Koifman O.I. Favourable combination of axial coordination and inclusion for effective chiral transfer from metal porphyrin to nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2020. DOI: 10.1080/02678292.2020.1817583. (в печати).

Поступила 8.09.2020 г.

Received 8.09.2020

Принята 5.10.2020 г.

Accepted 5.10.2020