

## ХИРАЛЬНЫЙ БИС(КАМФОРОЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИН КАК ИНДУКТОР СПИРАЛЬНОЙ МЕЗОФАЗЫ В СМЕСИ АЛКОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ

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

Ивановский государственный химико-технологический университет (ФГБОУ ВО ИГХТУ), Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений (ХиТВМС), Шереметевский проспект, д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000,  
E-mail: nmr@isuct.ru\*, burmistrov@isuct.ru, president@isuct.ru

*Исследованы мезоморфные, оптические и диэлектрические свойства нематической смеси 4-пентилокси и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов допированной оптически активным бис(камфоролиден)этилендиамином. Методом поляризационной микроскопии измерены температуры просветления смесей. Проведена оценка степени дестабилизации мезофазы при введении допанта. Измерен шаг спирали индуцированной хиральной нематике в смесях. Изучено влияние хирального допанта на анизотропные характеристики мезофазы.*

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, камфорпроизводные, термостабильность, хиральность, допанты, двулучепреломление, диэлектрические свойства

## CHIRAL BIS(CAMPHORYLIDENE)ETHYLENEDIAMINE AS INDUCER OF HELICAL MESOPHASE IN ALKOXYCYANOBIPHENYL MIXTURE

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

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, 153000  
E-mail: nmr@isuct.ru\*, burmistrov@isuct.ru, president@isuct.ru

*The mesomorphic, optical, dielectric, and orientation properties of nematic mixture CB-2 doped with chiral bis(camphorylidene)ethylenediamine were studied. The clearance temperatures of mixtures were measured by polarization microscopy. The destabilization of the mesophase upon the introduction of a dopant was assessed. The helix pitch of the induced chiral nematic in mixtures was measured. The effect of a chiral dopant on the anisotropic characteristics of the mesophase was studied.*

**Key words:** liquid crystals, camphor derivatives, thermal stability, chirality, dopants, birefringence, dielectric properties

### Для цитирования:

Батракова А.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Хиральный бис(камфоролиден)этилендиамин как индуктор спиральной мезофазы в смеси алкоксицианобифенилов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 33–41. DOI: 10.6060/rcj.2022664.5.

### For citation:

Batrakova A.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Chiral bis(camphorylidene)ethylenediamine as inducer of helical mesophase in alkoxycyanobiphenyl mixture. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 33–41. DOI: 10.6060/rcj.2022664.5.

### ВВЕДЕНИЕ

Природные соединения являются важными источниками для синтеза большого количества биологически активных веществ [1]. Среди таких

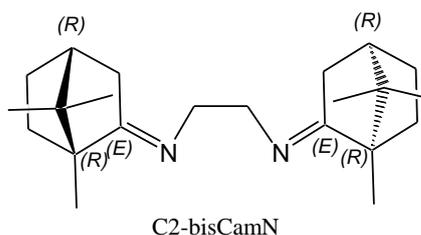
соединений особый интерес представляют оптически активные соединения. Так, камфора, наряду с ее низкой стоимостью и удобством для дизайнера различных соединений, является одним из наиболее важных монотерпеноидов. При этом камфор-

производные проявляют несколько видов биологической активности, включая антимикробную, противовирусную, антиоксидантную, обезболивающую и противораковую [2].

Из широкого круга подобных веществ можно выделить иминопроизводные камфоры, которые широко используются как хиральные лиганды в асимметрическом синтезе и являются одним из важнейших классов азотсодержащих органических соединений [3]. Алифатические диамины представляют собой важный класс соединений и могут быть использованы в качестве предшественников при синтезе соединений для медицинской химии. Их хиральные производные на основе камфоры рассматриваются в качестве вспомогательных средств при асимметричном синтезе большого и разнообразного числа соединений. [4]

Кроме того, производные камфоры могут быть использованы в качестве индукторов хиральных фаз в мезоморфных материалах. Так, в работах [5, 6] исследована хиральная индукция спиральных ЖК фаз под действием дикамфорозамещенного гемипорфирина и его прекурсора – камфоридицианопиразина. Показано, что образование макроцикла приводит к четырехкратному повышению эффективности индукции (helical twisting power, НТР) по сравнению с его прекурсором, но при этом НТР остается небольшой ( $2 \mu\text{m}^{-1}$  [5]). Актуальность такого подхода обусловлена необходимостью создания перспективных электрооптических устройств отображения информации, работающих со сверхмалыми управляющими напряжениями на твист-эффектах [7], хроматографических стационарных фаз с высокой хиральной селективностью [8], гибких магнитов [9], светочувствительных наноструктур [10] и других интеллектуальных ЖК материалов [11, 12]. Успешное решение этих задач невозможно без экспериментального исследования механизмов хиральной индукции третьего уровня оптически активный допант – нематический жидкий кристалл. В последнее десятилетие появилось большое число работ, посвященных решению этих проблем [13, 14].

В представляемой работе в качестве оптически активной добавки для жидкокристаллических материалов был использован бис(камфоролиден)этилендиамин (C2-bisCamN):

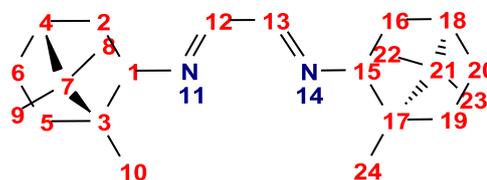


## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве мезоморфной матрицы использовали жидкокристаллическую смесь (СВ-2) [15] на основе производных цианобифенила: 55% 4-пентилокси-4'-цианобифенила и 45% 4-гексиллокси-4'-цианобифенила, проявляющую нематическую фазу в диапазоне 22 - 74.5 °С.

В качестве хирального допанта использовали бис(камфоролиден)этилендиамин (C2-bisCamN)), который был синтезирован по следующей методике [16].

К раствору 10 г (+)-камфоры (1,0 моль) в толуоле (150 мл) добавляли 1.3-пропилендиамин (2,0 моль) и 0.4 г *n*-толуолсульфокислоты. Реакцию вели при постоянном кипении до полного отгона азеотропа. Азеотропную смесь удаляли из реакционной массы с помощью насадки Дина-Старка. После завершения реакции смесь отмывали подкисленной водой, затем водой и высушивали Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и удаляли растворитель с помощью ротационного испарителя. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на 40 г SiO<sub>2</sub>, элюент гексан/этилацетат (100:0→0:100). Выход продукта 73%. Полученное соединение было охарактеризовано с использованием методов элементного анализа и спектроскопии ЯМР:



<sup>1</sup>H ЯМР ( $\delta$ , ppm, №, J/Hz): 3.53-3.43 m (4H, 12,13); 2.4 ddd (2H, 2'',16'' J<sub>2</sub>=16.9, J<sub>3</sub>=3.8), 1.92 dd (2H, 4,18 J<sub>3</sub> = 4.5Hz); 1.89 m (2H, 2',16'), 1.83 ddd (2H, 6'',20'' J<sub>2</sub>=12.5, J<sub>3</sub>=4.2 Hz); 1.63 ddd (2H 5'',19'' J<sub>2</sub>=13.0, J<sub>3</sub>=4.2 Hz); 1.33 ddd (2H 5',20' J<sub>2</sub>=13.5, J<sub>3</sub>=4.3 Hz); 1.18 ddd (2H 6',20' J<sub>2</sub>=12.5, J<sub>3</sub>=4.2 Hz), 0.93 s (H6,10,24), 0.91 s (H6, 8,22), 0.74 s (H6, 9,23).

<sup>13</sup>C ЯМР ( $\delta$ , ppm, №): 182.64 (1,15); 53.48 (3,17); 53.29 (12,13); 46.90 (7,21); 43.86 (4,18); 35.89 (2,16); 32.23(5,19); 31.44 (25); 27.51 (6,20); 19.70 (8,22); 18.97 (9,23); 11.47(10,24)

Спектральные данные согласуются с указанными в литературе [17].

Измерения спектров <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N ЯМР проводились с помощью спектрометра Bruker Avance III 500 (соответственно с частотой 500.17, 125.77 и 50.68 МГц). Для отнесения сигналов ЯМР в спектрах использовали двумерные методики COSY, HSQC, HMBC.

Для исследуемого соединения был измерено удельное оптическое вращение с использованием поляриметра Polartronik V202 (Schmidt-Haensch, Германия).

Дипольный момент допанта определяли методом Гугенгейма и Смита с использованием данных по диэлектрической проницаемости и показателя преломления растворов в четырёххлористом углероде.

Жидкокристаллические смеси на основе СВ-2 с добавлением С2-bisCamN готовили гравиметрически.

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

Измерение шага спирали исследуемых хиральных жидкокристаллических растворов проводили методом Гранжана-Кано и [18].

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

Двулучепреломление измеряли рефрактометрическим способом. С использованием термостабируемого рефрактометра Abbe непосредственно определяли показатели преломления обыкновенного луча  $n_o = n_{\perp}$  в мезоморфном состоянии и изотропножидкой фазе ( $n_{is}$ ) на длине волны 589 нм. Индекс рефракции необыкновенного луча  $n_e = n_{\parallel}$  рассчитывали из соотношения для среднего значения:  $n^2 = 1/3(n_e^2 + 2n_o^2)$ , определяемого путём экстраполяции  $n_{is}$  в область нематической фазы. Погрешность определения двулучепреломления не превышала 1,0%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА

Мезоморфные свойства (термостабильность, интервал и протяженность мезофазы) были изучены методом термомикроскопии. Анализ текстур мезофазы для исходной смеси СВ-2 (рис. 1а) и смесей,

допированных С2-bisCamN, показывает, что введение хирального допанта сопровождается образованием текстур «отпечатков пальцев» (рис. 1б), свидетельствующих об индуцировании хиральной нематической фазы N\*.

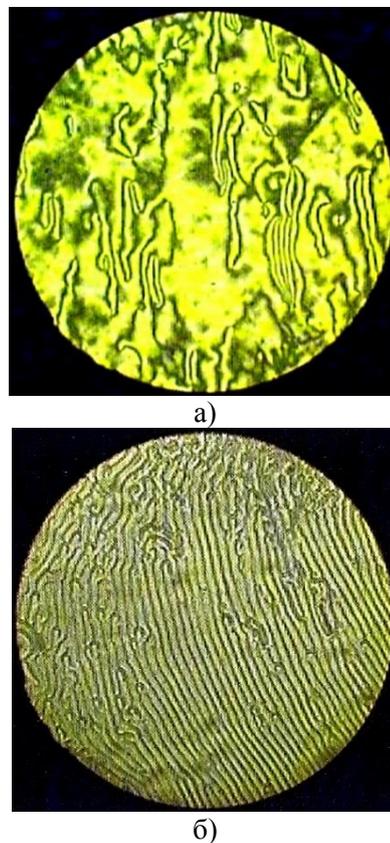


Рис. 1. а) «шлирен» текстура нематической (N) фазы СВ-2 при  $T=40$  °C ;  
б) текстура «отпечатков пальцев» хиральной нематики (N\*) для смеси СВ-2 + 5,270% С2-bisCamN при  $T=50$  °C

Введение в ЖК материалы допантов, как правило, приводит к уменьшению интервала мезофазы [5, 6, 19] в основном за счет снижения температур просветления (переход мезофаза - изотропная жидкость). Аналогичные процессы наблюдаются и для исследуемой системы (табл. 1). При этом количественной характеристикой влияния немезоморфной добавки на жидкокристаллические свойства является наклон зависимости приведенной температуры просветления  $T_{NI}/T_{NI}^{\circ}$  от мольной доли допанта  $n_2$  ( $T_{NI}^{\circ}$  – температура нематико-изотропного перехода исходной смеси) [5, 6].

Наклон зависимости  $T_{NI}/T_{NI}^{\circ}$  составил -1,18 град/мол.дол. Анализ этих данных (табл. 1, рис. 2) показывает достаточно сильное дестабилизирующее воздействие допанта на мезофазу жидкокристаллической смеси СВ-2 по сравнению с

другими немезогенами [20]. В то же время воздействие на мезофазу C2-bisCamN практически одинаково с влиянием 1R(+)-1,7,7-триметилбicyclo[2,2,1]гептан-[2,3,b]-2,3-дицианопиразином (R(+)-CDCP) на мезофазу CB-6, (параметр дестабилизации -1,16 град/мол.дол.) [6]. Это связано с достаточно большим объемом камфорного фрагмента в молекулах C2-bisCamN и R(+)-CDCP и невысокой геометрической анизотропией данных допантов и, как следствие, стерическим затруднениям к встраиванию в матрицу ЖК.

**Таблица 1**  
Температуры фазового перехода  $t_{N-1}$  в смесях CB-2 + C2-bisCamN.

[допант] %	$n_2$ , мол.дол.	$t$ °C
0,000	0,000	71,5
1,586	0,013	66,5
3,875	0,033	60,0
4,810	0,041	57,5
5,270	0,045	56,3
6,064	0,052	54,0

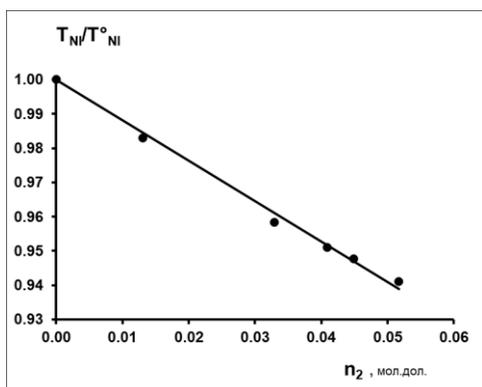


Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной температуры просветления  $T_{N1}/T^{\circ}_{N1}$

### ШАГ СПИРАЛИ И ЭНЕРГИЯ ЗАКРУЧИВАНИЯ ИНДУЦИРОВАННОЙ ХИРАЛЬНОЙ НЕМАТИКИ

Эффективность оптически активных соединений используемых для индукции спиральной организации в жидкокристаллической матрице оценивается параметром, известным как спиральная сила скручивания (“helical twisting power”)  $\beta$  [18].

$$\beta = (P \cdot n_2 \cdot r)^{-1},$$

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

Этот параметр, свойственный каждому хиральному соединению и различный для каждой комбинации гость-хозяин, зависит от ряда факто-

ров [21, 22]: структуры допанта и жидкого кристалла и их взаимного структурного соответствия, а также природы межмолекулярных взаимодействий в системе.

Для исследуемых хиральных жидкокристаллических смесей, используя технику Гранджана-Кано [14] нами был измерен шаг спирали ( $P$ ) при варьировании температуры и концентрации оптически активного допанта C2-bisCamN. На рис. 3 представлены интерференционные картины, характеризующие хиральную фазу для смеси (CB-2 + C2-bisCamN) с концентрацией допанта 4,81% при разных температурах. На Рис.4 приведены температурные зависимости величин  $1/P$ .

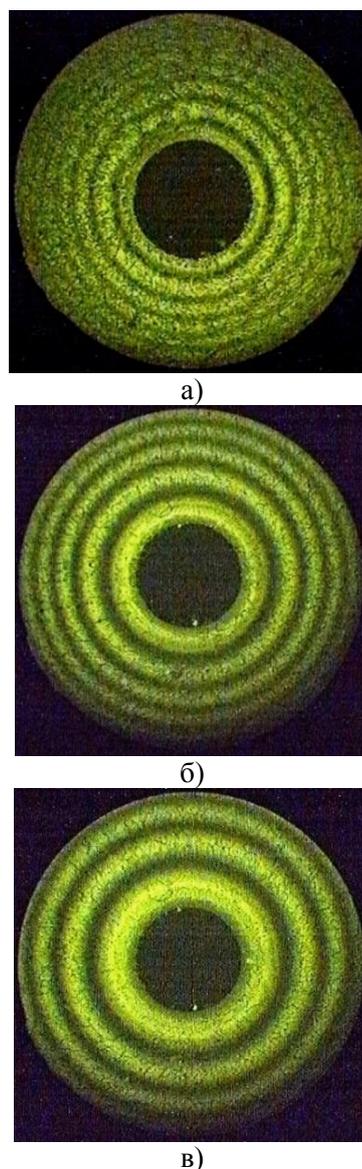


Рис. 3. Интерференционные картины в смесях CB-2 + 4,81% C2-bisCamN при температурах 50 °C (а); 60 °C-б); 70 °C-в) на длине волны 551нм

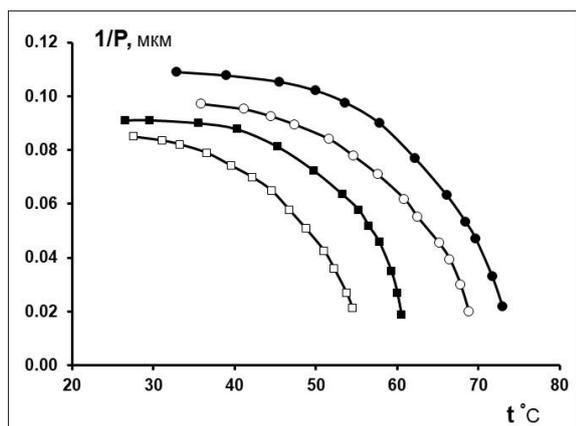


Рис. 4. Температурная зависимость величин обратных шагу спирали в смесях СВ-2 + C2-bisCamN (●-3,875% ;○- 4,810% ; ■-5,270% ; □-6,064% допанта)

Анализ данных рис.3,4 показывает, что с ростом температуры шаг спирали для всех составов бинарной системы увеличивается, а ход зависимости  $1/P=f(T)$  аналогичен кривым для параметра порядка нематических ЖК [20] и отражает характер ориентации в нематических квазислоях спиральной самоорганизации мезофазы.

На основании данных по шагу спирали в соответствии с уравнением (1) рассчитаны величины энергии закручивания. При этом максимальные значения  $\beta$  наблюдаются при концентрациях допанта 0,033 мол.дол. В то же время энергия закручивания  $\beta$  (рис. 5) с ростом концентрации допанта снижается.

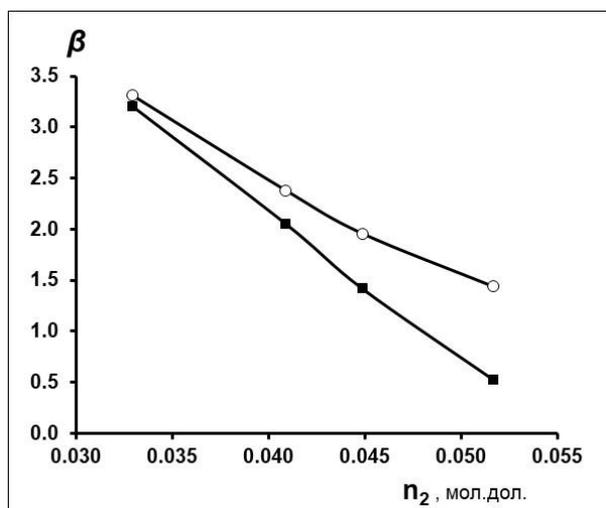


Рис. 5. Зависимость величин энергии скручивания от концентрации допанта при температурах: 40 °C (○) и 53 °C (■) в смесях СВ-2 + C2-bisCamN

Следует отметить, что полученные в данной работе значения энергии скручивания для систем СВ-2 + C2-bisCamN близки к величинам по-

лученным ранее для оптически активного камфорзамещенного гемипорфирина (+)НРА в смеси цианофенилов СВ-6  $\beta=2.19 \mu\text{m}^{-1}$  [5] и в то же время выше чем значения для камфорзамещенного дицианопирина R(+)-CDSP  $\beta=0.57 \mu\text{m}^{-1}$ . Наиболее очевидной причиной является присутствие в структуре диимина двух камфорных заместителей. В то же время для исследованного в данной работе бис(камфоралиден)этилендиамин характерна отрицательная величина угла оптического вращения.

Между тем для выяснения причин более высокого значения закручивающей способности  $\beta$  в системах с дикамфорпроизводными гемипорфирина и этилендиамин по сравнению с дицианопирином необходимо получить данные о молекулярном строении и надмолекулярной структуре, а также об особенностях межмолекулярных взаимодействий, которые проявляются в анизотропных свойствах жидкокристаллических композиций.

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ БИС(КАМФОРОЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИНА

Для выяснения особенностей молекулярной структуры C2-bisCamN были выполнены квантово-химические расчеты молекул с использованием пакета программ Gaussian 09W [23]. Оптимизация геометрии, а также расчет силового поля и частот колебаний молекул выполнены методом DFT (гибридный функционал CAM-B3LYP) [24] с использованием базисного набора 631d,p [25, 26]. Корректность моделирования молекул была подтверждена при помощи расчетов колебательных частот и корреляции экспериментальных и расчетных (GIAO CAM-B3LYP/6-311++(d,p) scrf=(cpcm, solvent=chloroform)) спектров  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  ЯМР. Подготовка данных для расчета и обработка результатов осуществлялись с помощью программы ChemCraft [27].

Учитывая возможность наличия разных конформаций бис(камфоралиден)этилендиамин за счет лабильности алифатического линкера, был проведен поиск наиболее устойчивых структур при варьировании диэдрических углов (рис 6, табл. 2) и получены две наиболее устойчивые конформации относительно алкильной цепи (транс-транс А и транс-гош В).

Анализ расчетных характеристик показал, что наиболее устойчивой является конформация В ( $\Delta E=E_A-E_B=1.8$  ккал/моль). Кроме того, для варианта структуры (В) расчетные значения дипольного момента и угла оптического вращения (табл. 2) достаточно хорошо согласуются с эксперименталь-

ными величинами, измеренными в тетрачлорметане (соответственно  $\mu_{\text{экср}} = 1,9 \text{ D}$ ,  $[\alpha]^{25} = -14,05$ ). Анализ расчетных спектров ЯМР также показывает лучшую воспроизводимость моделируемых и экспериментальных спектров для конформации В. При этом расчетные химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  обоих атомов азота (11,14) для транс-транс конформации (А) одинаковы, что указывает на их эквивалентность. В то же время экспериментальный спектр  $^{15}\text{N}$  содержит два синглета  $-84,06 (\delta_{14})$ ,  $-83,73 (\delta_{11})$ . Эти величины хорошо коррелируют с значениями, рассчитанными квантово-химически для структуры В.

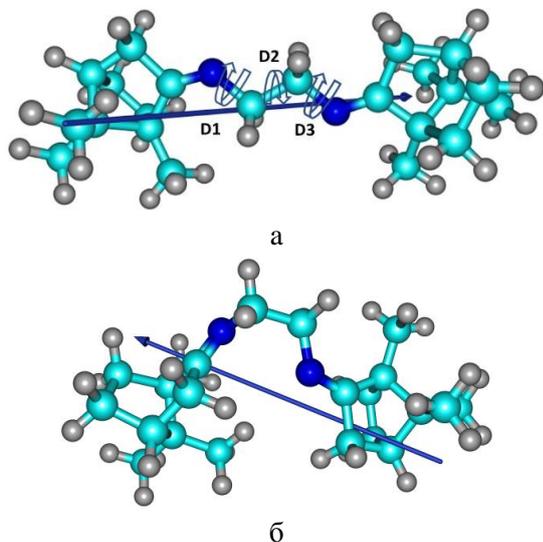


Рис. 6. Оптимизированные структуры бис(камфоролиден)этилендиамина

### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ

Ранее было показано, что физическим параметром, наиболее чувствительным к спиральному закручиванию ЖК с большой положительной анизотропией является анизотропия диэлектрической

проницаемости [5,6]. В связи с этим нами были получены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости и анизотропии  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  (рис. 7а) для систем СВ-2 при различных концентрациях бис(камфоролиден)этилендиамина от приведенной температуры ( $T_{\text{прив}} = T - T_{N-I}$ ). Использование шкалы приведённой температуры позволяет сравнивать свойства жидкокристаллических материалов с разными температурами фазовых переходов, что соответствует одинаковой степени ориентационной упорядоченности [20].

Анализ полученных результатов по диэлектрической проницаемости показывает, что все исследуемые ЖК растворы обладают положительной диэлектрической анизотропией. При этом добавление хирального допанта приводит к резкому снижению диэлектрической анизотропии уже при малых концентрациях. Это связано, как с более низкой полярностью допанта C2-bisCamN по сравнению с мезоморфными алкилоксицианофенилами [28], так и с особенностями надмолекулярной структуры хиральной нематики. 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 [28]. Однако индукции магнитного поля в 1600 Гс (см. экспериментальную часть) недостаточно для осуществления полного перехода холестерик – нематик [29], что и является причиной остаточной диэлектрической анизотропии.

Таблица 2

Расчетные параметры: энергии (а.е.), дипольные моменты ( $\mu$ , D), углы оптического вращения ( $[\alpha]$  589.3 нм) диэдральные углы (D1,D2,D3), химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  ЯМР ( $\delta$ , ppm) C2-bisCamN по данным квантово-химических расчетов

	E	$\mu$ , D	$[\alpha]^D$	D1	D2	D3	$\delta_{11}^*$	$\delta_{14}^*$
<b>A</b>	-968.9848	0.25	-74	178.829	-178.803	-175.275	-94.7	-94.7
<b>B</b>	-968.9877	2.33	-20.6	175.552	-70.324	107.031	-88.9	-89.2

Еще одним важным анизотропным параметром жидких кристаллов является двулучепреломление  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , величина которого определяет

электрооптический отклик в различных устройствах. Кроме того, по двулучепреломлению оценивают ориентационную упорядоченность мезоморф-

ных материалов, поскольку существует прямо пропорциональная зависимость между  $\Delta n$  и параметром порядка  $S$  [28]. На рис. 7б представлены зависимости  $\Delta n$  от приведенной температуры. Можно отметить слабое влияние хирального бис(камфоролиден)этилендиамина на двулучепреломление смесей во всем температурном диапазоне мезофазы.

Близость оптических свойств различных составов системы СВ-2+ C2-bisCamN подтверждает сделанные ранее выводы [5] о локальном совпадении ориентационного порядка в нематиках и хиральных нематиках.

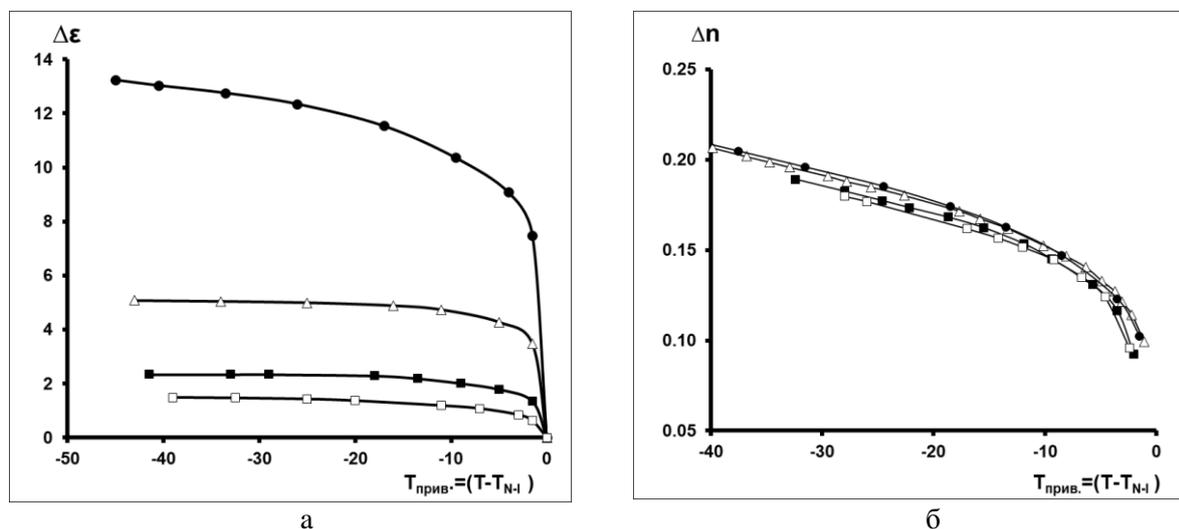


Рис. 7. Зависимость анизотропии диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$  (а) и двулучепреломления -  $\Delta n$  (б) смесей C2-bisCamN от приведённой температуры (-●- СВ-2 ; -Δ- 0,746% ; -○- 1,59% ; -■- 1,586% ; -□- 3,875% )

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом поляризационной микроскопии обнаружено образование хиральной нематической фазы в смеси 4-( $n$ )алкокси-4'-цианобифенилов ( $n = 5, 7$ ) (СВ-2), допированной оптически активным бис(камфоролиден)этилендиамина. Измерены температуры просветления и шаг спирали, а также рассчитана сила закручивания спирали  $\beta$  в зависимости от температуры и состава смесей.

С использованием квантово-химических расчетов оптимизирована геометрия различных конформеров молекулы допанта. На основании анализа расчетных параметров (энергии, дипольных моментов, углов оптического вращения, химических сдвигов ЯМР) установлена наиболее вероятная структура бис(камфоролиден)этилендиамина.

Образование хиральной нематики сопровождается снижением диэлектрической анизотро-

пии за счет введения малополярного допанта и диполь-дипольной компенсации. Показано слабое влияние хирального допанта на двулучепреломление ЖК, что обусловлено совпадением локального ориентационного порядка в нематической фазе и в квазинематических слоях хиральной нематической фазы.

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

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FZZW-2020-0008.).*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Money T. Camphor: A Chiral Starting Material in Natural Product Synthesis. Nat. Prod. Rep. 1985. V. 2. P. 253–289.
2. Anjaneyulu B., Sangeeta, Saini N. A Study on Camphor Derivatives and Its Applications. 2021. V. 25(12). P. 1404–1428. DOI: 10.2174/1385272825666210608115750.

## REFERENCES

1. Money T. Camphor: A Chiral Starting Material in Natural Product Synthesis. Nat. Prod. Rep. 1985. V. 2. P. 253–289.
2. Anjaneyulu B., Sangeeta, Saini N. A Study on Camphor Derivatives and Its Applications. 2021. V. 25(12). P.1404–1428. DOI: 10.2174/1385272825666210608115750.

3. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Shernyukov A.V., Pokrovsky M.A., Pokrovsky A.G., Lavrinenko V.A., Zarubaev V.V., Tretyak T.S., Anfimov P.M., Kiselev, O.I. New quaternary ammonium camphor derivatives and their antiviral activity, genotoxic effects and cytotoxicity. *Bioorg. Med. Chem.* 2013. 21. P. 6690–6698. DOI: 10.1016/j.bmc.2013.08.014.
4. Caselli A., Giovenzana G.B., Palmisano G., Sistic M., Pilati T. Synthesis of C2-symmetrical diamine based on (1R)-(+)-camphor and application to oxidative aryl coupling of naphthols *Tetrahedron: Asymmetry*. 2003. V. 14. P. 1451–1454. DOI: 10.1016/S0957-4166(03)00221-0.
5. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V. Appearance of induced chiral nematic phase in solutions of 4-n-alkoxy-4'-cyanobiphenyles with symmetric camphorsubstituted hemiporphyrazines. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 287. P. 110961. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110961.
6. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V. Intermolecular interactions and chiral induction in nematic liquid crystal phase by camphorsubstituted 2,3-dicyanopyrazine. *J. Mol. Liq.* 2017. 244. P. 398–404. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.124.
7. 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. P. 1–66.
8. Онучак Л.А., Арутюнов Ю. И., Кураева Ю.Г., Бурматнова Т.С., Бурмистров В.А., Кувшинова С.А., Литов К.М. Патент РФ № 2528126. Способ анализа структурных и оптических изомеров. 10.09. 2014.
9. 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. P. 12446–12450. DOI: 10.1002/anie.201404312.
10. Eelkema R. Photo-responsive doped cholesteric liquid crystals. *Liq. Cryst.* 2011. 38. P. 1641–1652. DOI: 10.1080/02678292.2011.600779.
11. Popov N., Honaker L.W., Popova M., Usol'tseva N., Mann E.K., Jákli A., Popov P. Thermotropic Liquid Crystal-Assisted Chemical and Biological Sensors. *Materials*. 2018. 11. P. 20. DOI: 10.3390/ma11010020.
12. Yoshizawa A. Nanostructured assemblies of liquid-crystalline supermolecules: from display to medicine. *Liq. Cryst.* 2019. 46. P. 1950–1972. DOI: 10.1080/02678292.2019.1611966.
13. 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). P. 1–8. DOI: 10.3762/bjoc.5.50.
14. Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Koifman O.I. Mechanisms of chiral transfer in optically active dopant – nematic liquid crystal systems. *Жидк. крист. и их практич. использ. / Liq. Cryst. and their Appl.* 2020. 20 (4). P. 6–26. DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.6.
15. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Belykh D.V., Startseva O.M., Koifman O.I. Chirality transfer from chlorin e6 13(N)-methylamide-15,17-dimethyl ester and its nickel complex to nematic liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. 347. P118330. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118330.
16. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Korchagina D.V., Zarubaev V.V., Tretyak T.S., Anfimov P.M., Kiselev O.I., Salakhutdinov N.F. Camphor-based symmetric diimines as inhibitors of influenza virus reproduction. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2014. 22. P. 2141–2148. DOI: 10.1016/j.bmc.2014.02.038.
3. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Shernyukov A.V., Pokrovsky M.A., Pokrovsky A.G., Lavrinenko V.A., Zarubaev V.V., Tretyak T.S., Anfimov P.M., Kiselev, O.I. New quaternary ammonium camphor derivatives and their antiviral activity, genotoxic effects and cytotoxicity. *Bioorg. Med. Chem.* 2013. 21. P. 6690–6698. DOI: 10.1016/j.bmc.2013.08.014.
4. Caselli A., Giovenzana G.B., Palmisano G., Sistic M., Pilati T. Synthesis of C2-symmetrical diamine based on (1R)-(+)-camphor and application to oxidative aryl coupling of naphthols *Tetrahedron: Asymmetry*. 2003. V. 14. P. 1451–1454. DOI: 10.1016/S0957-4166(03)00221-0.
5. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V. Appearance of induced chiral nematic phase in solutions of 4-n-alkoxy-4'-cyanobiphenyles with symmetric camphorsubstituted hemiporphyrazines. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 287. P. 110961. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110961.
6. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V. Intermolecular interactions and chiral induction in nematic liquid crystal phase by camphorsubstituted 2,3-dicyanopyrazine. *J. Mol. Liq.* 2017. 244. P. 398–404. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.124.
7. 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. P. 1–66.
8. Onuchak L.A., Arutunov J.I., Kuraeva J.G., et.al Russian patent RU 2528126. Method for analysis of structural and optical isomers. 10.09. 2014.
9. 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. P. 12446–12450. DOI: 10.1002/anie.201404312.
10. Eelkema R. Photo-responsive doped cholesteric liquid crystals. *Liq. Cryst.* 2011. 38. P. 1641–1652. DOI: 10.1080/02678292.2011.600779.
11. Popov N., Honaker L.W., Popova M., Usol'tseva N., Mann E.K., Jákli A., Popov P. Thermotropic Liquid Crystal-Assisted Chemical and Biological Sensors. *Materials*. 2018. 11. P. 20. DOI: 10.3390/ma11010020.
12. Yoshizawa A. Nanostructured assemblies of liquid-crystalline supermolecules: from display to medicine. *Liq. Cryst.* 2019. 46. P. 1950–1972. DOI: 10.1080/02678292.2019.1611966.
13. 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). P. 1–8. DOI: 10.3762/bjoc.5.50.
14. Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Koifman O.I. Mechanisms of chiral transfer in optically active dopant – nematic liquid crystal systems. *Жидк. крист. и их практич. использ. / Liq. Cryst. and their Appl.* 2020. 20 (4). P. 6–26. DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.6.
15. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Belykh D.V., Startseva O.M., Koifman O.I. Chirality transfer from chlorin e6 13(N)-methylamide-15,17-dimethyl ester and its nickel complex to nematic liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. 347. P118330. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118330.
16. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Korchagina D.V., Zarubaev V.V., Tretyak T.S., Anfimov P.M., Kiselev O.I., Salakhutdinov N.F. Camphor-based symmetric diimines as inhibitors of influenza virus reproduction. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2014. 22. P. 2141–2148. DOI: 10.1016/j.bmc.2014.02.038.

17. Raza Z., Đaković S., Vinković V., Šunjić V. Structural Properties of Some C<sub>2</sub>-Symmetric Schiff Bases and Stereoselectivity in Cyclopropanation of Styrene by Their Cu(I) Complexes *Croatica Chemica Acta*. 1996. V. 69. N 4. P. 1545–1559. <https://hrcak.srce.hr/135990>.
18. Pieraccini S., Ferrarini A., Spada G.P. Chiral Doping of Nematic Phases and Its Application to the Determination of Absolute Configuration. *Chirality*. 2008. 20. P. 749–759. DOI: 10.1002/chir.20482.
19. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Коифман О.И. Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент - жидкий кристалл. нематические растворы п-нитроанилина. 1991. Т. 65. № 3. С. 694–698.
20. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Коифман О.И. «Водородная связь в термотропных жидких кристаллах» М.: КРАСАНД, 2013. 352 с.
21. Gottarelli G., Spada G.P. Induced Cholesteric Mesophases: Origin and Application, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985. 123(1). P. 377–388. DOI: 10.1080/00268948508074792.
22. Eelkema R., Feringa B.L. Amplification of chirality in liquid crystals. *Org. Biomol. Chem.* 2006. 4. P. 3729–3745. DOI: 10.1039/b608749c.
23. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalman G., Barone V., Menucci B., Petersson G.A. Gaussian 09, Rev A.1; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
24. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. – N. Y. Oxford University Press, 1989. 333 p.
25. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* 1993. 98. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
26. Журко Г.А., Александрийский В.В., Бурмистров В.А. Использование квантовохимических расчетов для изучения молекулярной структуры некоторых нематических оснований Шиффа. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2005. № 1–2. С. 13–23.
27. Andrienko G.A. *Chemcraft*, v. 1.8. <http://www.chemcraftprog.com>.
28. Dunmur D.A., Fukuda A., Luckhurst G.R. Physical properties of liquid crystals: nematics. INSPEC, London, United Kingdom. 2001.
29. Blinov L.M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer. 2011. XVIII. 439 p. <http://www.springer.com/978-90-481-8828-4>.
17. Raza Z., Đaković S., Vinković V., Šunjić V. Structural Properties of Some C<sub>2</sub>-Symmetric Schiff Bases and Stereoselectivity in Cyclopropanation of Styrene by Their Cu(I) Complexes *Croatica Chemica Acta*. 1996. V. 69. N 4. P. 1545–1559. <https://hrcak.srce.hr/135990>.
18. Pieraccini S., Ferrarini A., Spada G.P. Chiral Doping of Nematic Phases and Its Application to the Determination of Absolute Configuration. *Chirality*. 2008. 20. P. 749–759. DOI: 10.1002/chir.20482.
19. Burmistrov V.A., Alexandrijskiy V.V., Koifman O.I. Orientation properties of complexes with hydrogen bond non-mesomorphic component - liquid crystal. nematic solutions of n-nitroaniline. *Journal of Physical Chemistry (Rus.)*. 1991. V. 65. №3. P. 694–698.
20. Burmistrov V.A., Alexandrijskiy V.V., Koifman O.I. "Hydrogen bonding in thermotropic liquid crystals" М.: КРАСАНД, 2013. 352 p. (in Russia).
21. Gottarelli G., Spada G.P. Induced Cholesteric Mesophases: Origin and Application, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985. 123(1). P. 377–388. DOI: 10.1080/00268948508074792.
22. Eelkema R., Feringa B.L. Amplification of chirality in liquid crystals. *Org. Biomol. Chem.* 2006. 4. P. 3729–3745. DOI: 10.1039/b608749c.
23. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalman G., Barone V., Menucci B., Petersson G.A. Gaussian 09, Rev A.1; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
24. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. – N. Y. Oxford University Press, 1989. 333 p.
25. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* 1993. 98. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
26. Zhurko G.A., Aleksandriyskiy V.V., Burmistrov V.A. The use of quantum-chemical calculations to study the molecular structure of some nematic schiff bases. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2005. N 1-2. P. 13–23.
27. Andrienko G.A. *Chemcraft*, v. 1.8. <http://www.chemcraftprog.com>.
28. Dunmur D.A., Fukuda A., Luckhurst G.R. Physical properties of liquid crystals: nematics. INSPEC, London, United Kingdom. 2001.
29. Blinov L.M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer. 2011. XVIII. 439 p. <http://www.springer.com/978-90-481-8828-4>.

Поступила в редакцию 21.11.2022  
Принята к опубликованию 12.12.2022

Received 21.11.2022  
Accepted 12.12.2022