

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.327+547.677.3+532.783

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-1-78-88>

Поступила в редакцию 18.06.2024

Received 18.06.2024

М. П. Бей, А. П. Ювченко, Ал. Ан. Муравский, Д. С. Дашкевич, Ан. Ал. Муравский*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ХИРАЛЬНЫЕ ДОПАНТЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОИДНЫХ КИСЛОТ**

Аннотация. Исследована закручивающая способность и совместимость ряда кислород- и азотсодержащих производных терпеноидных кислот (малеопимаровая, цитраконопимаровая и фумаропимаровая) в жидкокристаллических (ЖК) композициях с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости (ЖК-1285, Merck LC-6809-000, LC-6810-000, BN-104). На основе синтезированных оптически активных терпеноидных продуктов получены хиральные нематические ЖК-композиции и методом клина Кано–Гранжана определена сила кручения хиральной добавки (допанта). Проанализировано влияние структуры (наличие и тип заместителей, длина алкильных, алкоксильных и мезогенных групп) терпеноидного допанта на силу кручения и совместимость с ЖК-материалами. Методом дериватогрaфии исследована термическая стабильность ряда производных малеопимаровой кислоты (амиды, имидоамиды) и проанализирована ее зависимость от структуры соединения. Приведены данные по величинам удельного вращения плоскости поляризации поляризованного света ($[\alpha]_D$) для ряда полученных соединений. Определены электрооптические характеристики некоторых полученных хиральных ЖК-композиций с добавками амидов и имидоамида малеопимаровой кислоты. Показано, что применение разработанных добавок позволяет получать ЖК-материалы с управляемым селективным светопропусканием – перспективные для использования в различных оптических устройствах, в том числе при производстве энергоэффективных «умных окон», а также смарт-стекол для систем контроля приватности.

Ключевые слова: малеопимаровая кислота, цитраконопимаровая кислота, фумаропимаровая кислота, амид, имидоамид, азометин, жидкий кристалл, хиральная добавка (допант)

Для цитирования. Хиральные допанты жидких кристаллов на основе терпеноидных кислот / М. П. Бей, А. П. Ювченко, Ал. Ан. Муравский [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сeryя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 1. – С. 78–88. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-1-78-88>

M. P. Bei, A. P. Yuvchenko, Al. An. Muravskii, D. S. Dashkevich, An. Al. Muravskii*¹Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***CHIRAL LIQUID CRYSTAL DOPANTS BASED ON TERPENOID ACIDS**

Abstract. The twisting power and compatibility of several oxygen- and nitrogen-containing derivatives of terpenoid acids (maleopimaric, citraconopimaric and fumaropimaric) in liquid crystal (LC) compositions with positive anisotropy of permittivity (LC-1285, Merck LC-6809-000, LC-6810-000, BN-104) were studied. Chiral nematic LC compositions were prepared based on the synthesized optically active terpenoid products. The twisting power of the chiral additive (dopant) and the helix pitch of the resulting LC compositions were determined using the Cano-Grandjean wedge method. The effect of the structure (presence and type of substituents, length of alkyl, alkoxy and mesogenic groups) of the terpenoid dopant on the twisting power and compatibility with LC materials is analyzed. The thermal stability of a number of maleopimaric acid derivatives (amides, imidoamides) is studied by derivatography and its dependence on the compound structure is analyzed. Data on the values of specific rotation of the plane of polarized light ($[\alpha]_D$) are presented for a number of the compounds obtained. Electro-optical characteristics of some obtained chiral LC compositions with additives of maleopimaric amides and imidoamide were determined. It was shown that the developed dopants enable the synthesis of LC materials with controlled selective light transmission, promising for use in energy-efficient “smart windows” and smart glasses for privacy control systems.

Keywords: maleopimaric acid, citraconopimaric acid, fumaropimaric acid, amide, imidoamide, azomethine, liquid crystal, chiral dopant

For citation. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Muravskii Al. An., Dashkevich D. S., Muravskii An. Al. Chiral liquid crystal dopants based on terpenoid acids. *Vesti Natsyynal'noi akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 1, pp. 78–88 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-1-78-88>

Введение. Хиральные добавки являются важным компонентом хиральных нематических и холестерических жидкокристаллических (ЖК) смесей и используются для получения оптимальных свойств ЖК-материалов, широко применяемых в электронной промышленности в оптических технологиях [1, 2]. Свойства ЖК-композиции зависят от строения молекул хирального допанта,

его растворимости в ЖК-матрице, закручивающей силы, диэлектрических свойств, соотношения компонентов в ЖК-композиции [3]. При производстве различных типов оптических материалов необходим выбор добавки, ее концентрации в ЖК-композиции и др. с учетом не только требуемых свойств и особенностей материала, но и условий его эксплуатации (мощность светового потока, температурный режим и т. д.). Одной из важнейших характеристик хиральных добавок является их доступность. Хиральные соединения, получаемые с помощью асимметрических методов синтеза, как правило, дорогостоящие и требуют тщательной очистки для отделения примесных оптических изомеров, поэтому ряд добавок был получен на основе природных оптически активных соединений (изопреноиды, липиды, аминокислоты) [1]. Из терпеноидных соединений исследованы карвон, сложные эфиры ментола, изопинокамфен, эфиры бетулина, азометины на основе *n*-ментан-2-она и 4-аминобифенилов [4, 5]. Одним из природных источников оптически чистых соединений является возобновляемое лесохимическое сырье Республики Беларусь – сосновая живица и продукт ее переработки – канифоль. В настоящее время среди производных смоляных кислот в качестве хиральных добавок изучены только эфиры дегидроабетиновой кислоты, содержащие мезогенные (4-бифенил), алкильные (C_1-C_{10}) и 4-алкил(алкокси)фенильные группы [6].

Терпеноидные кислоты (малеопимаровая, цитраконопимаровая и фумаропимаровая), получаемые из диеновых аддуктов канифоли, являются доступными хиральными соединениями и содержат в молекуле карбоксильную и ангидридную группы (малеопимаровая и цитраконопимаровая кислоты) или три карбоксильные группы (фумаропимаровая кислота), что позволяет проводить их химическую модификацию путем введения различных функциональных, в том числе мезогенных, групп. Известно, что непосредственно карбоновые кислоты почти не используются в качестве хиральных допантов вследствие низкой совместимости полярных карбоксильных групп и ЖК, а также из-за подвижных кислотных протонов, существенно увеличивающих проводимость ЖК-материалов, что делает их непригодными для практического применения [1]. Производные малеопимаровой, цитраконопимаровой и фумаропимаровой кислот в качестве хиральных добавок не изучались.

Один из методов получения хиральных добавок для ЖК состоит в модификации доступных хиральных соединений путем введения мезогенных групп: наличие мезогенных фрагментов в структуре молекулы увеличивает ее энергию взаимодействия с молекулами ЖК и закручивающую способность [7]. Введение алифатических радикалов в молекулы хиральных допантов, как правило, увеличивает их совместимость с ЖК.

Целью настоящей работы является обобщение, систематизация результатов, полученных при исследовании допантов для ЖК на основе азотсодержащих производных терпеноидных кислот (малеопимаровая, цитраконопимаровая и фумаропимаровая), и определение зависимостей структура–закручивающие свойства разработанных терпеноидных соединений (исследования проведены в Институте химии новых материалов НАН Беларуси).

Результаты и их обсуждение. Нами впервые показано, что производные малеопимаровой кислоты (анилид-, *n*-броманилид) являются эффективными добавками промышленных нематических ЖК-материалов для использования в различных системах отображения и преобразования информации, в частности в дисплеях с матричной системой адресации [8, 9]. Закручивающая способность исследованных соединений была приемлемой (до 33 мкм^{-1}), но их умеренная растворимость в ЖК (0,01–1,38 %) не позволила получать хиральные ЖК-составы с шагом спирали менее 1 мкм, так как увеличение концентрации добавки приводило к кристаллизации ЖК-смеси. При этом известно, что хиральные ЖК-материалы с шагом спирали порядка длины волны видимого света (менее 800 нм) необходимы для практического применения в качестве современных материалов оптического назначения (ЖК-красители, термо- и хемочувствительные сенсоры, светочувствительные ЖК-лазеры, системы визуализации ИК-излучения и др.) [1].

Был осуществлен синтез и исследована закручивающая способность различных типов азотсодержащих производных терпеноидных кислот в ЖК-композициях на основе нематических ЖК-смесей (ЖК-1285, Merck LC-6809-000, LC-6810-000, VN-104) с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости (табл. 1):

ароматические и алкилароматические амиды малеопимаровой кислоты: аниlid **1а**, *para*-алкил-, алкокси-, бромфенил амиды **1б–и**, бензиламид **1к**, амиды с мезогенными группами **1м–о**, амид с арилизоксазольным фрагментом **1л** [10–13];

имидамиды малеопимаровой кислоты: *N*-бутилимид-*N'*-(4-алкил-, алкокси-)фениламида **2а**, **г–ж**, *N*-гексилимид-*N'*-фениламида **2б**, *N*-бензилимид-*N'*-фениламида **2в**, *N*-(2-гидроксиэтил)имид-*N'*-(4-пропилокси)фениламида **2з**, *N*-бензилимид-*N'*-бензиламида **2к** и *N*-4-пропил(пентил)фенилимида-*N'*-4-пропил(пентил)фенилимида **2л, м** [11, 14];

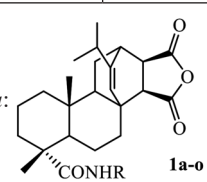
азометины аминокимидов малеопимаровой кислоты **3а–ж** [12];

азотсодержащие производные фумаропимаровой кислоты – триамиды **4а–г** и бистриазол **4д** [15, 16];

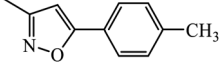
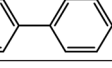
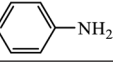
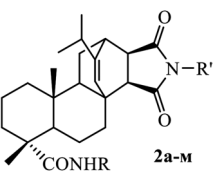
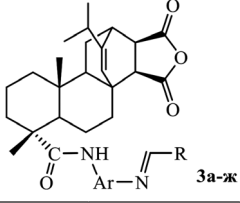
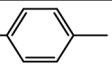
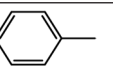
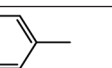
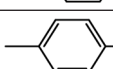
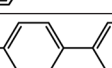
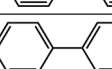
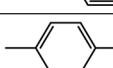
4-бифениламид цитраконопимаровой кислоты **5а** [12].

Т а б л и ц а 1. Концентрация, закручивающая способность и свойства (шаг спирали) ЖК-композиций

Table 1. Concentration, twisting capacity and properties (helix pitch) of LC compositions

№ соединения	Структура	Тип ЖК	Концентрация, мас. %	Закручивающая способность (α), мкм ⁻¹	Шаг спирали (p), мкм
<p>Амиды малеопимаровой кислоты:</p>  <p>1а-о</p>					
1а	R = C ₆ H ₅	ЖК-1285	1,38	22,6	3,21
1б	R = C ₆ H ₄ CH ₃ -п		0,97	15,87	6,50
			4,64	14,11	1,61
			9,67	8,21	1,26
			~15,00*		
1в	R = C ₆ H ₄ C ₃ H ₇ -п		0,99	11,03	9,20
			4,73	10,07	2,10
			9,94	10,06	1,00
			13,90	8,67	0,83*
1г	R = C ₆ H ₄ C ₅ H ₁₁ -п		0,99	7,57	13,40
		4,64	7,97	2,70	
		9,77	8,53	1,20	
		14,73	8,12	0,88*	
1д	R = C ₆ H ₄ OCH ₃ -п	0,97	12,89	8,00	
		4,63	15,21	1,42	
		9,97	7,27	1,38	
		14,80	6,14	1,10	
1е	R = C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ -п	0,97	7,54	13,60	
		4,68	7,37	2,90	
		9,69	6,45	1,60	
1ж	R = C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇ -п	1,00	11,23	8,90	
		4,91	9,76	2,20	
		9,30	9,60	1,12	
1з	R = C ₆ H ₄ OC ₆ H ₁₃ -п	1,00	5,55	18,10	
		4,71	6,06	3,50	
		9,82	5,36	1,90	
1и	R = C ₆ H ₄ Br-п	ЖК-1285	0,01	26,10	383,1
			0,50	26,10	7,66
			1,00	26,00	3,80
		LC-6810-000	0,01	33,10	302,1
			0,05	32,90	60,8
1,00	33,00	3,00			
1б + 1д	R = C ₆ H ₄ CH ₃ -п + R = C ₆ H ₄ OCH ₃ -п	ЖК-1285	1,00% 1б + 1,00% 1д	14,30	3,50

Продолжение табл. 1

№ соединения	Структура	Тип ЖК	Концентрация, мас.%	Закручивающая способность (α), мкм ⁻¹	Шаг спирали (ρ), мкм	
1д + 1г	R = C ₆ H ₄ OCH ₃ -п + R = C ₆ H ₄ C ₅ H ₁₁ -п	ЖК-1285	10,00% 1д + 5,00% 1г	Разрушение ЖК-фазы		
1к	R = CH ₂ C ₆ H ₅		0,89	6,50	17,5	
1л	R = 		1,00	26,00	3,80	
1м	R = п-NH ₂ C ₆ H ₅	LC-6809-000	1,00	5,93	16,46	
1н	R = 		1,00	12,40	9,17	
1о	R = 		1,00	3,00	32,40	
Имидамиды малеопимаровой кислоты:  2а-м						
2а	R = C ₆ H ₅ , R' = (CH ₂) ₃ CH ₃	ЖК-1285	1,00	3,13	32,00	
2б	R = C ₆ H ₅ , R' = (CH ₂) ₅ CH ₃		5,33	5,40	3,47	
2в	R = C ₆ H ₅ , R' = CH ₂ C ₆ H ₅		1,00 4,50	9,30 8,70	11,00 2,56	
2г	R = CH ₃ C ₆ H ₄ , R' = (CH ₂) ₃ CH ₃		0,97	< 3,13	> 32,00	
2д	R = п-C ₃ H ₁₁ C ₆ H ₄ , R' = (CH ₂) ₃ CH ₃		0,97	< 3,13	> 32,00	
2е	R = CH ₃ OC ₆ H ₄ , R' = (CH ₂) ₃ CH ₃		0,99	1,26	80,00	
2ж	R = п-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ , R' = (CH ₂) ₃ CH ₃		0,96	2,39	43,64	
2з	R = п-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ , R' = CH ₂ CH ₂ OH		1,00	4,04	25,00	
2и	R = п-C ₆ H ₁₃ OC ₆ H ₄ , R' = (CH ₂) ₃ CH ₃		1,00	5,55	18,00	
2к	R = R' = CH ₂ C ₆ H ₅		1,00 4,86	3,80 3,30	27,00 6,26	
2л	R = R' = п-C ₃ H ₇ C ₆ H ₄		1,00	3,50	28,60	
2м	R = R' = п-C ₃ H ₁₁ C ₆ H ₄		0,97	4,37	23,50	
Азометины малеопимаровой кислоты:  3а-ж						
3а	R = CH ₂ CH(CH ₃) ₂ , Ar = 	LC-6809-000	1,00	3,78	26,24	
3б	R = C ₆ H ₅ , Ar = 		1,00	5,37	18,44	
3в	R = n-HOC ₆ H ₄ , Ar = 		1,00	3,84	26,54	
3г	R = n-ClC ₆ H ₄ , Ar = 		1,00	2,69	37,88	
3д	R = CH ₂ CH(CH ₃) ₂ , Ar = 		1,00	Не формирует хиральный ЖК		
3е	R = n-CH ₃ OC ₆ H ₄ , Ar = 					
3ж	R = n-ClC ₆ H ₄ , Ar = 					

Окончание табл. 1

№ соединения	Структура	Тип ЖК	Концентрация, мас.%	Закручивающая способность (α), мкм^{-1}	Шаг спирали (p), мкм
Производные фумаропимаровой кислоты 4а–д					
4а		BN-104	0,96	16,78	6,20
4б			1,00	6,25	16,00
4в			Не растворим		
4г			1,00	Не формирует хиральный ЖК	
4д			1,00	16,67	6,00
Амид цитраконопимаровой кислоты					
5а		LC-6809-000	1,00 5,00	Не формирует холестерический ЖК	

Условные обозначения: * – наблюдается частичное разрушение ЖК-фазы.

Как видно из табл. 1, наибольшей закручивающей способностью обладают производные малеопимаровой кислоты: аниlid **1a**, 4-бромфениламид **1и** и амид с арилизоксазолным фрагментом **1л**, однако их невысокая совместимость с ЖК не позволила получить хиральные ЖК-композиции с шагом менее 3 мкм. С целью увеличения совместимости с ЖК нами синтезирован ряд производных амидов малеопимаровой кислоты, содержащих дополнительно в бензольном кольце алкильные или алкоксильные заместители **1б–з**, бензиламид **1к**, а также имидоамиды на их основе **2а–м**.

Изучена совместимость и закручивающая способность синтезированных 4-алкил(C_1 – C_5)-, 4-алкокси(C_1 – C_6)фениламидов малеопимаровой кислоты (N-(4-метил, пропил-, 4-пентил-, 4-метокси-, 4-этокси-, 4-пропилокси-, 4-гексилокси)фениламиды малеопимаровой кислоты **1б–з**) и их алифатических имидов **2а–м** с нематической матрицей с положительной диэлектрической анизотропией ЖК-1285 (состав, мас. %: 5-пропил-2-(4-цианофенил)пиридин (20), 5-пентил-2-(4-цианофенил)пиридин (30), 4-этоксифениловый эфир 4-бутилбензойной кислоты (25), 4-этоксифениловый эфир 4-гексилбензойной кислоты (15), 5-(4-пентилфенил)-2-(4-цианофенил)пиридин (10) [17].

Установлено, что наибольшей закручивающей способностью (α) обладают добавки *n*-метилфенил-**1б** и *n*-метоксифениламидов малеопимаровой кислоты **1д** при концентрациях 1–5 % (12,9–15,9 мкм⁻¹), при их использовании получены хиральные ЖК-композиции с шагом закрутки спирали 1,61 и 1,42 мкм соответственно. С увеличением концентрации до 10 % закручивающая способность соединений **1б, д** заметно снижается, что можно объяснить жесткой конформацией молекул **1б, д**, приводящей к значительному изменению структуры исходной ЖК-матрицы при высокой концентрации добавки. При этом для конформационно более жесткого амида **1б**, содержащего метильную группу в *para*-положении бензольного кольца, уменьшение силы кручения проявляется сильнее (от 15,87 мкм⁻¹ ($C = 0,97$ %) до 8,21 мкм⁻¹ ($C = 9,67$ %)) по сравнению с амидом **1д**, содержащим в этом положении метокси-группу. Амид **1б** при концентрации 15 % разрушает ЖК-фазу, в то время как амид **1д** образует хиральную ЖК-композицию с шагом закрутки спирали 1,10 мкм. Введение алифатического радикала – пропила или пентила в *para*-положение бензольного кольца в амидах **1в, г** ведет к увеличению совместимости с ЖК. В отличие от амидов **1б, д** для добавок **1в, г** сила кручения (α) почти не меняется с ростом концентрации от 1 до 15 %, что позволило получить устойчивую хиральную ЖК-композицию (9,94 % добавки **1в**) с наиболее высокой закруткой ЖК (шаг спирали 1,00 мкм) среди всех изученных образцов. В отличие от *para*-метилфениламида **1б**, *para*-пропил-, пентилфениламиды **1в, г** формируют хиральную ЖК-композицию при концентрации ~15 % с шагом закрутки спирали 0,83–0,88 мкм, однако при этом в образце наблюдается возникновение локальных неоднородностей (темные точки), что свидетельствует о разрушении мезофазы в этих областях.

Увеличение длины алкокси-радикалов в амидах **1е–з** по сравнению с амидом **1д** также приводит к большей совместимости с исходной нематической ЖК-матрицей, в результате этого закручивающая способность амидов **1е–з** в отличие от амида **1д** почти не изменяется при увеличении их содержания в ЖК-смеси от 1 до 10 %. Закручивающие способности *para*-пропилоксифениламида **1ж** и *para*-пропилфениламида **1в** почти равны, а для *para*-гексилоксифениламида **1з** – в ~1,5 раза меньше, чем для *para*-пентилфениламида **1г**. Алкоксиамиды **1д, ж**, содержащие нечетное число атомов в алкильной группе (C_1, C_3), показывают более высокую закручивающую способность по сравнению с алкоксиамидами **1е, з**, имеющими четное число атомов в алкильной группе (C_2, C_6).

Замена ангидридной группы в амидах малеопимаровой кислоты **1а, б, г, д, ж, з** на N-бутил(имидоамиды **2а, г–ж, и**) или N-(2-гидроксиэтил)имидный фрагмент (имидоамид **2з**) ведет, как правило, к уменьшению закручивающей способности (см. табл. 1). Так, введение N-бутильной группы в амиды **1а, б, г, д** приводит к уменьшению закручивающей способности имидоамидов **2а, г–е** в ~5 раз; введение N-бутильной группы в амид **1з**, содержащий длинноцепочечный фрагмент $O(CH_2)_5CH_3$ с высокой конформационной подвижностью, не изменяет закручивающую способность. Введение гидроксильного радикала (имидоамид **2з**, $\alpha = 4,04$ мкм⁻¹) в меньшей степени изменяет закручивающую способность по сравнению с бутильным радикалом (имидоамид **2ж**, $\alpha = 2,39$ мкм⁻¹). При использовании смеси добавок **1б** и **1д** (по 1 %) наблюдается аддитивный

эффект, т. е. закручивающая способность этой смеси равна средней закручивающей способности этих двух добавок (см. табл. 1).

Следующим шагом исследования закручивающей способности азотсодержащих производных терпеноидных кислот стало введение в их структуру мезогенных фрагментов, увеличивающих взаимодействие и совместимость с ЖК. С этой целью нами был разработан синтез содержащих мезогенные группы производных терпеноидных кислот (N-(4-аминофенил-, бифенил-, 4'-аминобифенил)амидов малеопимаровой кислоты **1м–о**, бифениламида цитраконопимаровой кислоты **5а**, азометинов **3а–ж** на основе аминоксидов малеопимаровой кислоты, а также ряда производных фумаропимаровой кислоты **4а–д**) и исследованы хиральные свойства ЖК-композиций с использованием полученных соединений в качестве хиральных допантов [12, 15, 16].

Методом клина Кано–Гранжана дана оценка закручивающей способности синтезированных бифениламинов **1н**, **5а**, аминоксидов **1м**, **о** и азометинов **3а–ж** для растворов в нематической ЖК-матрице Merck MLC 6809-000. Получены образцы хиральных ЖК-композиций с шагом спирали от 37,9 до 9,2 мкм. Установлено, что синтезированные производные малеопимаровой кислоты **1м–о**, **3а–ж** в зависимости от вводимых заместителей обладают закручивающей способностью до 12,4 мкм⁻¹ (см. табл. 1). Как видно из табл. 1, в исследованном ряду соединений наибольшей закручивающей способностью обладают N-бифениламид **1н** (12,4 мкм⁻¹) и аминоксид **1м** (5,9 мкм⁻¹). Введение мезогенной группы в азометинах **3а–г** снижает закручивающую способность до 5,4–2,7 мкм⁻¹. Дальнейшее увеличение длины мезогенного фрагмента в азометинах **3д–ж** ведет к полной потере закручивающих свойств, что, вероятно, можно объяснить высокой совместимостью азометинов **3д–ж** с мезоморфными молекулами нематического ЖК, что фактически делает данные соединения компонентом ЖК и нивелирует хиральные свойства этих молекул. Установлено, что N-бифениламид цитраконопимаровой кислоты **5а**, отличающийся от N-бифениламида малеопимаровой кислоты **1н** только метильной группой, не проявил закручивающих свойств, что еще раз подчеркивает сложность механизма образования хиральной ЖК-фазы и теоретических моделей описания закручивающей способности веществ.

В ряду производных фумаропимаровой кислоты **4а–д** триамид **4а** и бистриазол **4д** показали достаточно высокую закручивающую способность (до 16,8 мкм⁻¹, см. табл. 1), однако в целом существенного улучшения закручивающих свойств производных фумаропимаровой кислоты по сравнению с производными малеопимаровой кислоты не выявлено.

Методом дериватографии [18] проведены оценка термической устойчивости ряда полученных амидов и имидоамидов малеопимаровой кислоты, а также сравнение изученных соединений с термической устойчивостью исходной малеопимаровой кислоты и незамещенного анилида **1а** (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Термическая устойчивость малеопимаровой кислоты (МПК) и ее производных

Table 2. Thermal stability of maleopimaric acid (MPA) and its derivatives

№ соединения	Температура разложения начальная, °С	Потеря массы по данным термогравиметрии (ТГ), % при температуре, °С			
		350	375	400	450
МПК	285,0	14,0 (5,0 при 325 °С)	57,0	87,0	94,0
1а	295,0	11,0	40,0	70,0	93,0
1в	290,0	23,0 (8,0 при 325 °С)	48,0	73,0	94,0
1г	293,0	17,0 (6,0 при 325 °С)	39,0	72,0	96,0
1е	294,0	15,0 (5,0 при 325 °С)	35,0	64,0	94,0
1з	295,0	13,0 (5,0 при 325 °С)	28,0	52,0	93,0
2д	318,0	10,0 (7,0 при 325 °С)	18,0	44,0	98,0
2ж	320,0	13,0 (10,0 при 325 °С)	23,0	57,0	96,0

Как видно из табл. 2, термическая устойчивость исследованных вторичных терпеноидных соединений находится в зависимости от структуры соединений. Амиды малеопимаровой кислоты **1в–з** начинают разлагаться с заметной скоростью при 290–295 °С, что на 5–10 °С выше начальной температуры разложения исходной малеопимаровой кислоты. Замена ангидридной группы в амидах **1в–з** на имидную повышает термическую устойчивость имидоамидов **2д**, **ж**

на 25–28 °С ($T_{\text{разл.}}^{\text{начальная}} = 318\text{--}320$ °С). Следует отметить, что имидоамиды **2д, ж** в интервале температур от начальной температуры разложения до 375 °С выделяют значительно меньше летучих веществ (до 52–62 % по сравнению с амидами **1в–з**).

Синтезированные амиды, имидоамиды, азометины малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот и производные фумаропимаровой кислоты **1а–о, 2а–м, 3а–ж, 4а–д, 5а** являются хиральными соединениями, что обуславливает проявление ими оптической активности. Для ряда полученных соединений установлено, что они являются левовращающими и удельное вращение ($[\alpha]_D^{20}$) лежит в диапазоне $-48,0\text{...}-79,0^\circ$ ($[\alpha]_D^{20}$, град.: $-58,1^\circ$ (**1в**), $-55,3^\circ$ (**1г**), $-59,1^\circ$ (**1д**), $-61,7^\circ$ (**1е**), $-62,0^\circ$ (**1ж**), $-48,0^\circ$ (**1з**), $-62,6^\circ$ (**2г**), $-76,6^\circ$ (**2д**), $-79,0^\circ$ (**2е**), $-64,3^\circ$ (**2ж**), $-72,0^\circ$ (**2з**), $-68,1^\circ$ (**2и**)). Следует отметить, что удельное вращение амидов **1в–з** ниже по сравнению с имидоамидами **2г–и** (соответственно $-48,0\text{...}-62,0^\circ$ и $-62,6\text{...}-79,0^\circ$), что может быть объяснено более высокой степенью асимметричности имидоамидов по сравнению с амидами. Синтезированные азометины малеопимаровой кислоты **3а–ж** и бифениламид цитраконопимаровой кислоты **5а** также являются левовращающими и удельное вращение ($[\alpha]_D$) исследованных соединений лежит в диапазоне от $-45,0$ до $-118,2^\circ$.

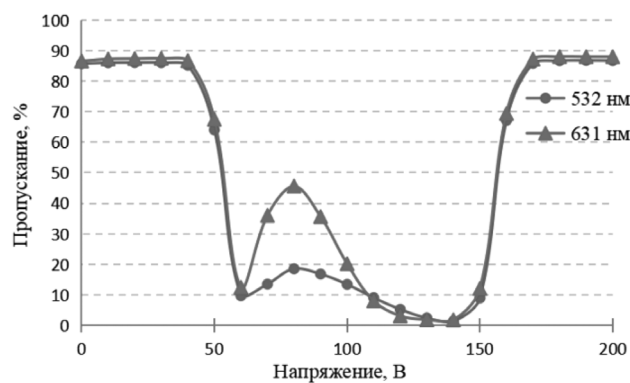
Исследованы зависимости электрооптических свойств хиральных ЖК-композиций на основе нематической матрицы ЖК-1285 и амидов **1в, ж**, имидоамида **2з** от структуры терпеноидной добавки. Получены спектры пропускания ЖК-ячеек с хиральными ЖК-композициями при различной амплитуде управляющего биполярного сигнала типа меандр частотой 1кГц (рисунок). Для этого были приготовлены ЖК-ячейки с ИТО-электродами с антипараллельной ориентацией и толщиной 20 мкм, в качестве ориентанта использован нейлон-6.

На рисунке приведены зависимости пропускания ЖК-ячейки от амплитуды управляющего сигнала для ЖК-смесей с терпеноидными допантами.

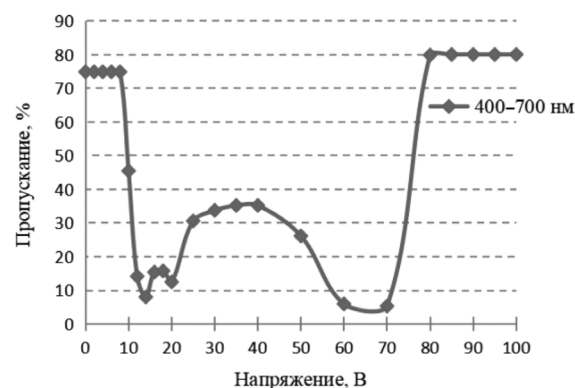
Установлено, что наиболее интересными с точки зрения практического использования обладают добавки амидов малеопимаровой кислоты **1в, ж**. Так, при нулевом напряжении ЖК-ячейка на основе N-(4-пропилфенил)амида малеопимаровой кислоты **1в** прозрачна для проходящего света. Сформированная хиральная ЖК-структура обладает пиком селективного отражения в ближнем инфракрасном (БИК) диапазоне 1–2 мкм, при напряжениях порядка 120–140 В интенсивно рассеивает свет во всем видимом спектральном интервале (380–780 нм). При напряжениях выше 160 В ЖК-ячейка является прозрачной для проходящего света, селективное отражение в БИК-диапазоне отсутствует (рисунок *а*). Замена пропильной группы в амиде **1в** на оксипропильную (амид **1ж**, рисунок *б*) позволяет существенно понизить величину управляющего напряжения: при нулевом напряжении ЖК-ячейка прозрачна для проходящего света, а при 14 В она пропускает ~8 % падающего света. При смене напряжения с 70 на 80 В можно осуществлять быстрое переключение ЖК-ячейки из почти полностью рассеивающего состояния к прозрачному. Снижение напряжения с 60–150 В (амид **1в**) до 14–70 В (амид **1ж**) представляет значительный интерес с практической точки зрения, так как позволяет реализовать управление ЖК-ячейкой при почти безопасных уровнях напряжения.

Введение дополнительной имидной группы в структуру амида **1ж** оказывает значительное влияние на электрооптические характеристики ЖК-композиций. Так, ЖК-ячейка на основе N-(2-гидроксиэтил)имид-N'-(*n*-пропилоксифенил)амида малеопимаровой кислоты **2з** при нулевом напряжении прозрачна для проходящего света (рисунок, *с*). В отличие от поведения ЖК с добавкой амида МПК **1в** данная сформированная хиральная ЖК-структура не обладает пиком селективного отражения в БИК-диапазоне. При напряжениях порядка 20–30 В ЖК-ячейка рассеивает свет во всем видимом спектральном интервале (380–780 нм). Однако коэффициент пропускания проходящего света – более 15–20 %, что свидетельствует о недостаточной глубине модуляции рассеивающего состояния в сравнении с поведением ЖК-смеси с добавками **1в, ж**. При напряжениях выше 35 В ЖК-ячейка является прозрачной для проходящего света, селективное отражение в БИК-диапазоне отсутствует.

Следует отметить, что рассеивающее состояние ЖК-смеси с добавкой **2з** реализуется на напряжениях в 6–7 раз ниже, по сравнению с хиральной ЖК-смесью на основе добавки **1в**, что представляет практический интерес, указывающий на пути снижения управляющих напряжений.



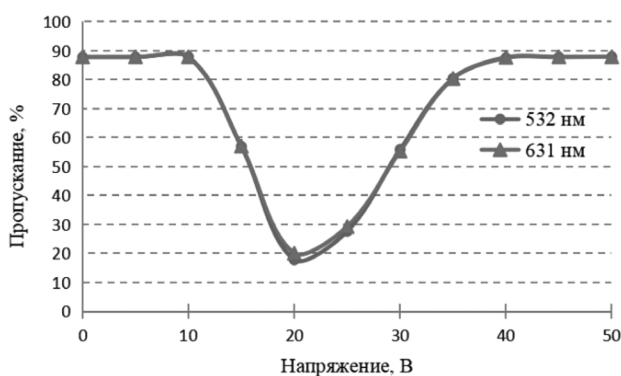
a



b

Зависимость пропускания ЖК-ячейки толщиной 20 мкм, заправленной ЖК-1285, допированным 10 мас.% добавки от амплитуды управляющего сигнала: *a* – **1в**, *b* – **1ж**, *c* – **2з**

Dependence of the transmission of a 20 μm thick LC cell filled with 10 wt.% doped LC-1285 on the amplitude of the control signal: *a* – **1в**, *b* – **1ж**, *c* – **2з**



c

Экспериментальная часть. Амиды, имидоамиды, азометины малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот **1а–о**, **2а–м**, **3а–ж**, **5а**, производные фумаропимаровой кислоты **4а–д** были получены по ранее разработанным методикам [10–16].

Закручивающую способность синтезированных соединений измеряли методом клина Кано–Гранжана [1]. Для измерения шага закрутки были приготовлены смеси ЖК с исследуемой хиральной добавкой и клиновидные ЖК-ячейки с натиранием вдоль ребра клина.

Термические свойства МПК, амидов **1в–з**, имидоамидов **2д**, **ж** изучали на дериватографе NETZSCH STA 449 F1 в среде аргона с линейной скоростью подъема температуры 5 град/мин.

Электрооптические свойства амидов **1в**, **ж**, имидоамида **2з** изучали на установке ЦАП-АЦП NI PCI-6281 National Instruments. Спектры видимого излучения записаны на спектрометре Ocean Optics MAYA2000Pro. Приготовлены ЖК-ячейки с ИТО-электродами с антипараллельной ориентацией и толщиной 20 мкм, в качестве ориентанта использован нейлон-6. Спектры пропускания ЖК-ячеек с хиральными ЖК-композициями записаны при различной амплитуде управляющего биполярного сигнала типа меандр частотой 1кГц.

Заключение. Полученные результаты позволили создать экспериментальную ЖК-ячейку с управляемым светопропусканием на основе образца, приготовленного из ЖК-1285 и амида МПК **1ж**.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что хиральная ЖК-композиция с добавкой амидов МПК **1в**, **ж** по сравнению с имидоамидом МПК **2з** обладает большими светорассеивающими свойствами и селективным отражением в БИК-диапазоне.

Таким образом, нами был впервые синтезирован и исследован широкий ряд азотсодержащих производных терпеноидных кислот, в том числе содержащих мезогенные группы, и установлено что амиды и имидоамиды малеопимаровой и фумаропимаровой кислот обладают закручивающей способностью в широком диапазоне от 1,26 до 33,1 мкм⁻¹ и могут быть использованы в качестве высокоэффективных хиральных допантов к нематическим ЖК для дальнейшего применения в различных ЖК-устройствах отображения и преобразования информации. Полученные результаты также могут стать основой для получения новых электрооптических ЖК-материалов для создания энергоэффективных «умных окон» и смарт-стекол.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kitzerow, H.-S. *Chirality in Liquid Crystals* / H.-S. Kitzerow, C. Bahr. – New York : Springer Verlag, 2001. – 501 p. <https://doi.org/10.1007/b97374>
2. Reversible Photoswitchable Axially Chiral Dopants with High Helical Twisting Power / Q. Li, L. Green, N. Venkataraman [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – Vol. 129, № 43. – P. 12908–12909. <https://doi.org/10.1021/ya0747573>
3. Molecular conformation effects on mesomorphism and twisting ability of chiral cyclohexanones in mesophases / L. A. Kutulya, A. I. Krivoshei, N. S. Pivnenko, N. I. Shkolnikova // *Journal of Structural Chemistry*. – 2004. – Vol. 45, № 3. – P. 395–404. <https://doi.org/10.1007/s10947-005-0005-x>
4. New Chiral 2-Arylidene-*p*-Menthane-3-Ones / V. Vashchenko, T. Drushlyak, N. Shkolnikova, L. Kutulya // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A*. – 1999. – Vol. 328, № 1. – P. 245–253. <https://doi.org/10.1080/10587259908026065>
5. Synthesis and Characterization of Novel Bio-Chiral Dopants Obtained from Bio-Betulin Produced by a Fermentation Process / V. G. Guimarães, A. Svanidze, T. Guo [et al.] // *Crystals*. – 2011. – Vol. 11, № 7. – P. 785. <https://doi.org/10.3390/cryst11070785>
6. Dehydroabietic Acid Esters as Chiral Dopants for Nematic Liquid Crystals / H. Shitara, M. Aruga, E. Odagiri [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2007. – Vol. 80, № 3. – P. 589–593. <https://doi.org/10.1246/bcsj.80.589>
7. Eelkema, R. Amplification of chirality in liquid crystals / R. Eelkema, B. L. Feringa // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2006. – Vol. 4, № 20. – P. 3729–3745. <https://doi.org/10.1039/B608749C>
8. Bei, M. P. The synthesis and properties of new oxygen- and nitrogen containing terpene acid derivatives / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko // *Chemistry and Technology of Plant Substances* / eds: A.V. Kutchin, L. N. Shishkina, L. I. Weisfeld. – Toronto : New Jersey : Apple Academic Press, 2017. – P. 47–74. <https://doi.org/10.1201/9781315207469-4>
9. Bei, M. P. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko, O. V. Sokol // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2017. – № 2. – С. 111–125.
10. Бей, М. П. Синтез новых амидов и имидов малеопимаровой кислоты / М. П. Бей, А. П. Ювченко // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2010. – № 1. – С. 74–78.
11. New Amides and Imidoamides of Maleopimaric Acid as a Chiral Dopants for Nematic Liquid Crystal Compositions / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko, Al. An. Muravskii, An. Al. Muravskii // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2018. – Vol. 88, № 2. – P. 251–256. <https://doi.org/10.1134/S107036321802010X>
12. Синтез производных малео- и цитраконопимаровой кислот с мезогенными группами в качестве хиральных допантов ЖК-композиций / М. П. Бей, Ал. Ан. Муравский, Ан. Ал. Муравский [и др.] // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 293–300. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300>
13. Синтез и свойства амидов, имидов и имидоамидов малеопимаровой кислоты с арилизоксазольным и хинолиновым фрагментами / М. П. Бей, А. П. Ювченко, В. И. Поткин, С. К. Петкевич // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 424–430. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-424-430>
14. Synthesis and reactivity of maleopimaric acid *N*-aryl(aralkyl)imidoamides / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko, O. V. Sokol, N. V. Puchkova // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2016. – Vol. 86, № 4. – P. 821–825. <https://doi.org/10.1134/S1070363216040101>
15. Bei, M. P. Synthesis of New Nitrogen-Containing Derivatives of Fumaropimaric Acid / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2018. – Vol. 54, № 3. – P. 475–484. <https://doi.org/10.1134/S1070428018030168>
16. Bei, M.P. Synthesis of Aromatic and Heterocyclic Fumaropimaric Acid Triamides / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2023. – Vol. 93, № 7. – P. 1649–1654. <https://doi.org/10.1134/S1070363223070034>.
17. Гребенкин, М. Ф. Жидкокристаллические материалы / М. Ф. Гребенкин, А. В. Иващенко. – М. : Химия, 1989. – 243 с.
18. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М. : Мир, 1978. – 526 с.

References

1. Kitzerow H.-S., Bahr C. *Chirality in Liquid Crystals*. New York, Springer Verlag, 2001. 501 p. <https://doi.org/10.1007/b97374>
2. Li Q., Green L., Venkataraman N., Shiyanovskaya I., Khan A., Urbas A., Doane J. W. Reversible Photoswitchable Axially Chiral Dopants with High Helical Twisting Power. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, no. 43, pp. 12908–12909. <https://doi.org/10.1021/ya0747573>
3. Kutulya L. A., Krivoshei A. I., Pivnenko N. S., Shkolnikova N. I. Molecular conformation effects on mesomorphism and twisting ability of chiral cyclohexanones in mesophases. *Journal of Structural Chemistry*, 2004, vol. 45, no. 3, pp. 395–404. <https://doi.org/10.1007/s10947-005-0005-x>
4. Vashchenko V., Drushlyak T., Shkolnikova N., Kutulya L. New Chiral 2-Arylidene-*p*-Menthane-3-Ones. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A*, 1999, vol. 328, iss. 1, pp. 245–253. <https://doi.org/10.1080/10587259908026065>

5. Guimarães V. G., Svanidze A., Guo T., Nepal P., Twieg R. J., Palffy-Muhoray P., Yokoyama H. Synthesis and Characterization of Novel Bio-Chiral Dopants Obtained from Bio-Betulin Produced by a Fermentation Process. *Crystals*, 2011, vol. 11, no. 7, pp. 785. <https://doi.org/10.3390/cryst11070785>
6. Shitara H., Aruga M., Odagiri E., Taniguchi K., Yasutake M., Hirose T. Dehydroabietic Acid Esters as Chiral Dopants for Nematic Liquid Crystals. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2007, vol. 80, no. 3, pp. 589–593. <https://doi.org/10.1246/bcsj.80.589>
7. Eelkema R., Feringa B. L. Amplification of chirality in liquid crystals. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2006, vol. 4, no. 20, pp. 3729–3745. <https://doi.org/10.1039/B608749C>
8. Bei M. P., Yuvchenko A. P. The synthesis and properties of new oxygen- and nitrogen containing terpene acid derivatives. Kutchin A. V., Shishkina L. N., Weisfeld L. I. (eds.). *Chemistry and Technology of Plant Substances*. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2017, pp. 47–74. <https://doi.org/10.1201/9781315207469-4>
9. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Sokol O. V. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2017, vol. 53, no. 2, pp. 111–125.
10. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of new amides and imides of maleopimaric acid. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2010, no. 1, pp. 74–78 (in Russian).
11. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Muravskii A. I., Muravskii A. I. New Amides and Imidoamides of Maleopimaric Acid as a Chiral Dopants for Nematic Liquid Crystal Compositions. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2018, vol. 88, no. 2, pp. 251–256. <https://doi.org/10.1134/S107036321802010X>
12. Bei M. P., Muravskii A. I., Muravskii A. I., Chepeleva D. S., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P. Synthesis of maleo- and citraconopimaric acid derivatives with mesogenic groups as chiral dopants to LC-compositions. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 293–300 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300>
13. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Potkin V. I., Petkevich S. K. Synthesis and properties of maleopimaric acid amides, imides and imidoamides with arylisoxazole and quinoline fragments. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 424–430 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-424-430>
14. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Sokol O. V., Puchkova N. V. Synthesis and reactivity of maleopimaric acid N-aryl(aralkyl) imidoamides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, vol. 86, no. 4, pp. 821–825. <https://doi.org/10.1134/S1070363216040101>
15. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of New Nitrogen-Containing Derivatives of Fumaropimaric Acid. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 475–484. <https://doi.org/10.1134/S1070428018030168>
16. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of Aromatic and Heterocyclic Fumaropimaric Acid Triamides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2023, vol. 93, no. 7, pp. 1649–1654. <https://doi.org/10.1134/S1070363223070034>
17. Grebenkin M. F., Ivaschenko A. V. *Liquid-crystal materials*. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 243 p. (in Russian).
18. Wendlandt W. *Thermal methods of analysis*. New York, Wiley, 1974. 505 p.

Информация об авторах

Бей Максим Петрович – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bey@ichnm.by; <https://orcid.org/0009-0001-1616-7011>

Ювченко Анатолий Петрович – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.by; <https://orcid.org/0009-0005-2383-5451>

Муравский Александр Анатольевич – кандидат физико-математических наук

Дашкевич Доминика Сергеевна – младший научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dominika.chepeleva@mail.ru

Муравский Анатолий Александрович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anatoli_muravski@yahoo.com; <https://orcid.org/0000-0002-9755-7790>

Information about the authors

Bei Maksim P. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bey@ichnm.by; <https://orcid.org/0009-0001-1616-7011>

Yuvchenko Anatolij P. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.by; <https://orcid.org/0009-0005-2383-5451>

Muravsky Alexander A. – Ph. D. (Physics and Mathematics)

Dashkevich Dominika S. – Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dominika.chepeleva@mail.ru

Muravski Anatoli A. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anatoli_muravski@yahoo.com; <https://orcid.org/0000-0002-9755-7790>