В. С. Безбородов, зав. кафедрой орган. химии; В. И. Лапаник, зав. лабораторией НИИ ПФП БГУ

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ВЫСОКИМ ЗНАЧЕНИЕМ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ

In this paper we present the results of the investigations of liquid crystalline (LC) compounds with positive dielectric anisotropy. The analysis of the properties of polar mesomorphic compounds and the electrooptical and dynamic parameters of the LC compositions based upon them have shown that the polar liquid crystalline 1,3,2-dioxaborinane derivatives have several advantages in comparison with other analogous organic materials. They are characterized a low temperature formation and a wide temperature range of the nematic phase and allow to prepare the liquid crystalline compositions with lower threshold voltage and faster switching times.

Введение. Мезоморфные соединения с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии являются неотъемлемой частью жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации. Подобные соединения обеспечивают не только реакцию молекул смеси на воздействие электрического поля, но и позволяют, в зависимости от их полярности и концентрации, получать жидкокристаллические композиции с параметрами, оптимальными для устройств разнообразного назначения [1, 2]. Из всего многообразия полярных групп [3] в качестве структурного элемента мезоморфных соединений с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии наиболее широко используется цианогруппа. По сравнению с соединениями, содержащими другие полярные группы, соединения, имеющие цианогруппу в сочетании с арильным фрагментом, характеризуются более высоким значением положительной диэлектрической анизотропии и более широким температурным интервалом существования мезофаз. Следует добавить, что широкое распространение производных бензонитрила обусловлено и их доступностью, в отличие от мезоморфных изотиоцианатов, производных трифторметокси- и трифторметилбензола.

Основная часть. Нами с целью получения жидкокристаллических соединений, характеризующихся высоким значением положительной диэлектрической анизотропии и небольшой температурой образования мезофазы, были синтезированы 4-циано-3-замещенные фениловые эфиры 4-(*транс*-4-алкилциклогексил)-бензойных I, 4-алкил-3-замещенных дифенил-4'-карбоновых кислот II, 4-циано-3-замещенные 4'-дифениловые эфиры III, 4-циано-3,5-дизамещенные 4'-дифениловые эфиры IV *транс*-4алкилциклогексанкарбоновых и 4-алкилбензойных кислот и изучены их фазовые переходы, электрооптические и динамические параметры жидкокристаллических смесей, содержащих эти соединения [4–7] (схема 1).

Сопоставление электрооптических и динамических параметров жидкокристаллических смесей показало, что наиболее перспективны в качестве компонентов жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации, 4-циано-3-фторфениловые эфиры кислот. Эти соединения характеризуются более низкой температурой образования нематической фазы, широким температурным интервалом ее существования ( $\Delta T > 100$ °C) и позволяют получать жидкокристаллические композиции с наиболее низким пороговым напряжением (2,21; 2,01 В), напряжением насыщения (2,96; 2,90 В), малыми временами включения и выключения.

Отметим, что наблюдаемое в ряду этих соединений сокращение температурного интервала существования нематической фазы ( $\Delta T$ )

## $H > F > Cl > CH_3 > Br$

по мере увеличения объема и числа заместителей подтверждает, что с уширением молекул происходит ослабление межмолекулярных взаимодействий



n = 1 - 6; Y = H, Cl, CH<sub>3</sub>; X, Y<sub>1</sub> = Y, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>

и нарушается их ориентационная упорядоченность в мезоморфном состоянии.

Учитывая, что увеличение диэлектрической анизотропии соединений может происходить не только после введения атомов фтора, хлора в *орто*-положение к нитрильной, карбоксигруппам, но и при замене карбоциклических фрагментов (бензольного, циклогексанового колец) гетероциклическими (пиперидиновым, пиримидиновым, 1,3-диоксановым) [8], нами были синтезированы и изучены свойства *транс*-2-алкил-5-карбо-5-Х-(4-замещенный фенилокси)-1,3-диоксанов V, *транс*-2-(4-циано-3фторфенил)-5-алкил-1,3-ди-оксанов VI и *транс*-2-[4-(4-циано-3-фторфенилоксикарбонил)фенил]-5-алкил-1,3-диоксанов VII [9, 10] (схема 2).

Полученные результаты показали, что данные соединения образуют нематическую фазу в широком температурном интервале ( $\Delta T > 100$ °C) и характеризуются величиной положительной диэлектрической анизотропии, превосходящей аналогичный параметр других мезоморфных гетероциклических соединений (производных пиридина, пиримидина).

Однако, несмотря на целый ряд положительных свойств и указанное преимущество, в процессе проведенных дополнительных исследований было установлено, что производные диоксана в присутствии кислот или при температуре 120–150°С изомеризуются в соответствующие немезоморфные *цис*-изомеры и по этой причине только ограниченно могут использоваться для создания жидкокристаллических электрооптических устройств отображения информации.

В этой связи представляло интерес синтезировать новые соединения, которые не имели бы изомерных форм, характеризовались не меньшим значением положительной диэлектрической анизотропии и не уступали производным 1,3-диоксана по температурным параметрам существования мезофаз.

С этой целью были синтезированы 2-(4,3дизамещенный фенилоксикарбонил)-3-галогенфенил]-5-алкил-1,3,2-диоксаборинаны VIII и 2-(4-циано-3-фторфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинаны IX (схема 3) [11–13].

Предполагалось, что наличие свободной орбитали на атоме бора позволит неподеленным парам электронов атомов кислорода 1,3,2-диоксаборинанового фрагмента более эффективно по сравнению с производными 1,3-диоксана



участвовать в сопряжении с арильным фрагментом, усиливая поляризуемость молекул, и вместе с этим увеличить положительную диэлектрическую анизотропию соединений.

Исследования мезоморфных свойств полученных эфиров VIII (таблица) показали, что 2,5-дизамещенные 1,3,2-диоксаборинаны характеризуются более низкими температурами плавления или образования нематической фазы (на  $15-30^{\circ}$ С), более высокими значениями положительной диэлектрической анизотропии, достигающими рекордного значения 80, чем аналогичные 2,5-дизамещенные 1,3-диоксаны. Температурные интервалы существования мезофаз этих соединений (нематической и смектической А фаз) определяются типом концевых и боковых заместителей, длиной алкильного радикала.

В ряду этих соединений термическая стабильность (температура перехода из мезофазы к изотропной жидкости) уменьшается в следующей последовательности:

$$NCS > CN > NO_2 > OCF_3 > CF_3 > F$$

Снижение тенденции к образованию смектических фаз происходит от трифторметильных к фтор- и цианопроизводным:

$$CF_3 > OCF_3 > NO_2 > NCS > F > CN$$

Исследования диэлектрической анизотропии синтезированных 1,3,2-диоксаборинанов, электрооптических и динамических параметров жидкокристаллических смесей, содержащих эти соединения, показали, что изотиоцианаты, трифторметильные производные, фтор- и трифторметоксильные производные по своим параметрам уступают нитрильным аналогам. Как правило, они образуют мезофазу в более узком температурном интервале и имеют меньшие значения диэлектрической анизотропии. Снижение диэлектрической ( $\Delta \varepsilon$ ), оптической ( $\Delta n$ ) анизотропий и порогового напряжения (U<sub>10</sub>) жидкокристаллических композиций, в состав которых входят эти эфиры, наблюдается в следующих последовательностях:

> $\Delta \varepsilon$  CN > NCS > OCF<sub>3</sub> > F  $\Delta n$  NCS > CN > OCF<sub>3</sub> > F

$$U_{10}$$
 NCS > OCF<sub>3</sub> > F > CN



n = 3–5; X, Y = H, F, Cl; Z = F, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, NCS, NO<sub>2</sub> Схема 3

Тем не менее, несмотря на небольшую в сравнении с нитрилами диэлектрическую анизотропию, фтор- и трифторметоксильные производные 1,3,2-диоксаборинана также представляют практический интерес. Эти соединения характеризуются низкой температурой образования нематической фазы, меньшей вязкостью и позволяют, смешивая их с неполярными мезоморфными компонентами в количестве 15–20%, получать композиции с невысоким пороговым напряжением, электрооптическими и динамическими параметрами, оптимальными для индикаторных устройств разнообразного назначения [14, 15]. Проведенный анализ электрооптических, динамических параметров жидкокристаллических смесей, содержащих 1,3,2-диоксаборинаны VIII, аналогичные производные 1,3-диоксана, фенилциклогексана, показал, что композиции, в состав которых входят новые соединения, обладают более низкими значениями порогового напряжения (1,4 В), напряжения насыщения (1,9 В), более крутой вольтконтрастной кривой и перспективны для использования в электрооптических устройствах отображения информации, работающих в стационарном и в мультиплексном режимах управления (индикаторы электронных наручных часов, экраны осциллографов, микрокалькуляторов и т. д.).

Таблица

$H_{2n+1}C_n - \underbrace{\bigcirc}_{O}^{O}B - \underbrace{\searrow}_{-COO} - \underbrace{\bigvee}_{Z}^{Y} - \underbrace{Z}$									
	Х	Y	Z	Выход, %	Температура, °С, теплота, кал/моль,				
п					фазовых переходов				
					Кр	См	Н	И	
5	Н	Н	CN	69	• 127	_	• 192	•	
5	F	Н	CN	64	• 94	_	• 167	•	
5	Cl	Н	CN	68	• 93	—	• 109	•	
5	Н	F	CN	47	• 82	_	• 109	•	
5	Н	Cl	CN	62	• 106	_	• 117	•	
5	F	Cl	CN	68	•	_	• 105	•	
5	F	F	CN	60	• 62	_	• 139	•	
5	Cl	F	CN	73	• 59	—	• 74	•	
5	Cl	Cl	CN	73	•	_	• 86	•	
5	F	Н	F	58	• 61,6		• 80,3		
3					(4850)	_	(110)	•	
5	Н	F	F	48	• 69,2	• 85	• 99,2		
5					(3690)	(240)	(140)	-	
5	F	F	F	56	• 50,1	• (44,5)	• 70,5		
5					(4860)	(90)	(140)	-	
3	F	Н	OCF <sub>3</sub>	51	• 68,8	• 77,5	• 108,4	•	
5					(4370)	(40)	(150)		
5	F	н	OCE <sub>2</sub>	43	• 48,4	• 111	• 113,9	•	
	-		001,	15	(7410)	(510)	(385)		
3	F	F	OCF <sub>3</sub>	47	• 23	• 40	• 90	•	
3	F	н	CF <sub>2</sub>	53	• 86,0	•	106,7	•	
-	-		01 3		(130)		(6610)		
5	F	Н	CF <sub>3</sub>	52	• 74,4	•	102,8	•	
					(4540)		(440)		
5	F	Н	NCS	49	• 104	_	• 163,5	•	
					(6850)	1.5.1.1	(310)		
5	Н	F	NCS	53	• 115,8	• 151,1	• 17/8	•	
					(4590)		(240)	_	
5	F	F	NCS	47	• 49,4	• 110,/	• 155,4	•	
5	Б	п	NO	27	(3920)	(/0)	(280)	-	
5	Г	П	NO <sub>2</sub>	5/	• 82	• 120	• 152	•	
5	г	Г	$INO_2$	40	• 39	• 105	• 117,5	•	

Температуры, теплоты ф	азовых переходов и	выходы эфиров VIII
------------------------	--------------------	--------------------

*Примечание*. Кр – кристаллическая фаза; См – смектическая фаза; Н – нематическая фаза; И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода; «–» – на его отсутствие.

Следует отметить, что аналогичные результаты были получены и при использовании в жидкокристаллических композициях 2-(4-трифторметокси-3-фторфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинана X:



Эти соединения, в отличие от нитрильного аналога IX, являются подвижными жидкостями (вязкость 29,5 сПз) и перспективны для создания жидкокристаллических смесей с низкой температурой образования нематической фазы (-30°С и ниже).

Предполагаемая структура полученных соединений **I–IX** подтверждена данными ИК-, ПМР-спектров, в которых проведено отнесение всех сигналов, присутствующих в предложенных структурных формулах соединений. В спектрах ПМР эфиров (**VIII**) сигналы протонов диоксаборинанового фрагмента наблюдаются в области 2,1 (1H, м, OCH<sub>2</sub>CH), 3,77 и 3,82 (2H, дд, J = 11 и 11 Гц, OCH<sub>2</sub>CH, акс), 4,17 и 4,23– 4,82 (2H, дд, J = 4 и 4 Гц, OCH<sub>2</sub>CH, экв.). Протонам ароматических фрагментов этих соединений соответствуют в спектрах ПМР сигналы в области 6,75–8,42 м. д.

Экспериментальная часть. Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом TCX на пластинках «Kieselgel 60 F<sub>254</sub>» («Merck»), элюент: эфир – этилацетат. Чистоту и структуру исследованных жидкокристаллических соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-масс-спектрометрией (хромато-масс-спектрометр «НР 5972 MSD»). ИК-спектры полученных соединений записывали на спектрофотометре «Specord IR-75» в растворе CCl<sub>4</sub>. Спектры <sup>1</sup>Н растворов веществ в CDCl<sub>3</sub> записывали на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Температуры фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом, теплоты фазовых переходов измеряли на дифференциальных сканирующих калориметрах «Perkin-Elmer DSC-2» и «Setaram DSC-92». Измерения электрооптических параметров смесей проводили на автоматизированной установке при температуре 20°С в твистовых ячейках с соответствующей толщиной зазора для каждой смеси. На жидкокристаллическую ячейку подавали симметричный сигнал прямоугольной формы, уровень которого устанавливался в пределах 0-10 В, и частотой 1 кГц. Пропускание ячейки измеряли с помощью микроденситометра МД-100. Скорость регистрации вольтконтрастной характеристики составляла 5 мс, а  $U_{10}$  и  $U_{90}$  вычисляли из интерполяции экспериментальных точек с точностью 10 мВ.

*транс-*2-Алкил-5-карбо-5-Х-(4'-циано-фенокси)-1,3-диоксаны V.

а) *транс*-2-пропил-5-карбокси-1,3-диоксан. Смесь 0,3 моля диэтилбис-(оксиметил)малоната, 0,35 моля масляного альдегида, каталитического количества *п*-толуол-сульфокислоты в 150 мл гексана кипятили в колбе с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды, охлаждали, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли при пониженном давлении. Выход 75%,  $t_{кип} = 182^{\circ}$ С (30 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,4434.

Смесь 0,2 моля 2-пропил-5,5-дикарбоэтокси-1,3-диоксана, 0,45 моля едкого кали в 100 мл изопропилового спирта, 10 мл воды кипятили 6 ч, охлаждали, выливали в 400 мл воды. Полученный раствор при перемешивании подкисляли разбавленной соляной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода. Выход 55%,  $t_{nn} = 112$ °C. Найдено, %: С – 55,03; H – 8,21. С<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С – 55,17; H – 8,05. Аналогично были получены и другие *транс-2*-алкил-5-карбокси-1,3-диоксаны;

б) цис-, транс-2-пентил-5-метил-5-карбокси-1,3-диоксан. Смесь 0,1 моля капронового альдегида, 0,12 моля 3-кето-2-оксиметил-2метилбутанола, каталитического количества *п*-толуолсульфокислоты в 50 мл гексана кипятили в колбе с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. Охлажденную реакционную смесь промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли в вакууме. К раствору гипобромида натрия, полученному прибавлением 0,18 моля брома к раствору 0,6 моля едкого натра в 150 мл воды, добавляли 0,06 моля цис- и транс-2-пентил-5ацетил-1,3-диоксанов. Смесь перемешивали при 30°С в течение 3 ч. охлаждали до 5°С, подкисляли разбавленной соляной кислотой. Выделившийся продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из четыреххлористого углерода. Полученные кристаллы цис-кислоты перекристаллизовывали еще раз. Выход 45%, *t*<sub>пл</sub> = 136°С. Найдено, %: C - 61,03; H - 9,18. C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C -61,11; Н – 9,26. Маточный раствор упаривали, остаток кристаллизовывали из гексана. Кристаллы транс-кислоты отфильтровывали, перекристаллизовывали еще раз. Выход 12%,  $t_{пл} = 68^{\circ}$ С. Найдено, %: С – 61,29; Н – 9,07. С<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С – 61,11; Н – 9,26. Аналогично были получены другие цис-, транс-2-алкил-5-метил-5-карбокси-1,3-диоксаны.

транс-2-Пентил-5-карбо-(4'-цианофенокси)-1,3-диоксан V. Смесь 0,01 моля транс-2пентил-5-карбокси-1,3-диоксана, 0.012 моля хлористого тионила, 0,14 моля пиридина в 50 мл безводного диэтилового эфира перемешивали на протяжении 1,5 ч, добавляли 0,01 моля 4-оксибензонитрила, 0,03 моля пиридина, оставляли на ночь. Реакционную смесь промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 65%,  $t_{\pi\pi} = 75-78^{\circ}$ С. Аналогично были получены другие *транс*-2-алкил-5-карбо-5-Х-(4-замещенный фенилокси)-1,3диоксаны V.

**2-[4-(4-Циано-3-фторфеноксикарбонил)-3фторфенил]-5-алкил-1,3,2-диоксаборинан VIII.** Смесь 0,05 моля 2-пропил-1,3-пропандиола, 0,05 моля 4-карбокси-3-фторфенилборной кислоты в 50 мл ацетона кипятили 3–4 ч, охлаждали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали еще раз из ацетона. Выход 90%,  $t_{n,n} = 186^{\circ}$ С.

Смесь 0,005 моля 2-(4-карбокси-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинана, 0,006 моля пиридина, 0,006 моля тионила хлористого в 50 мл безводного диэтилового эфира перемешивали в течение 1 ч, добавляли 0,006 моля 4-окси-3-фторбензонитрила и 0,01 моля пиридина. Смесь оставляли на ночь, фильтровали. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилового спирта. Выход 83%, температурный интервал существования нематической фазы 103,0–143,5°С.

Аналогично были получены другие полярные производные 1,3,2-диоксаборинана VIII, выходы и температуры фазовых переходов которых представлены в таблице.

2-(4-Циано-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2диоксаборинан IX. Смесь 0,007 моля 2-(4-карбокси-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинана, 0,03 моля хлористого тионила кипятили в колбе с обратным холодильником на протяжении 1 ч. Остаток, полученный после отгонки растворителя, растворяли в 5 мл диоксана, обрабатывали 15 мл водного раствора аммиака. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и затем помещали в раствор 10 мл диметилформамида и 0,8 мл хлористого тионила. Выдерживали в течение 1 ч, выливали в водный раствор бикарбоната натрия. Выделившийся продукт экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилового спирта. Выход 47%, *t*<sub>пл</sub> = 45°С. Найдено, %: С – 63,41; H – 7,14. С<sub>13</sub>Н<sub>15</sub>ВFNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С – 63,15; H - 6,07.

Заключение. Таким образом, проведенные нами исследования показали, что полярные производные 1,3,2-диоксаборинана обладают целым рядом преимуществ по сравнению с соединениями, содержащими другие полярные группы, и позволяют в сочетании с неполярными диалкильными мезоморфными соединениями получать разнообразные жидкокристаллические композиции, перспективные для практического использования.

## Литература

1. Geelhaar, T. Liqud crystals for display applications / T. Geelhaar // Liq. Cryst. – 1998. – Vol. 24. – P. 91–98.

2. Lagerwall, S. T. Ferroelectric liquid crystals / S. T. Lagerwall, I. Dahl // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1984. – Vol. 114. – P. 151–187.

3. Saiton, G. Estimating dielectric anisotropy of liquid crystal compounds / G. Saiton, M. Saton, E. Hasegawa // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1997. – Vol. 301. – P. 13–18.

4. Синтез и мезоморфные свойства некоторых производных 3-метил-4-цианодифенила / В. С. Безбородов [и др.] // Журн. орган. химии. – 1986. – Т. 22. – С. 142–148.

5. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства 3-галоген-4-цианофениловых эфиров некоторых замещенных циклогексилфенил- и 4-дифенилкарбоновых кислот / В. С. Безбородов, В. И. Лапаник // Журн. орган. химии. – 1990. – Т. 26. – С. 2178–2181.

6. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства 4-циано-3-галоген-4-дифениловых эфиров *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот и 4-алкилбензойных кислот / В. С. Безбородов, В. И. Лапаник, В. М. Кондратенков // Журн. орган. химии. – 1991. – Т. 27. – С. 830–833.

7. Synthesis and mesomorphic properties of some 3-substituted-4-cyanophenyl esters, 4-cyano-3-substituted-4-biphenyl esters of 4-(trans-4-alkyl-cyclohexyl)-benzoic, 4-alkyl-3-substituted biphenyl-4-carboxylic, trans-4-alkylcyclohexan-carboxylic and 4-alkylbenzoic acids and electrooptic parameters liquid-crystalline compositions containing these compounds / V. S. Bezborodov [et al.] // Liquid Crystals. – 1992. – Vol. 11. – P. 373–384.

8. Villiger, A. Synthesis and mesomorphic properties of new liquid crystalline cyclohexylphenyl- and dicyclohexylpirimidines / A. Villiger, F. Boller, M. Schadt // Z. Naturforsch. – 1979. – Vol. 34b. – P. 1535–1541.

9. Синтез и мезоморфные свойства *транс-2*алкил-5-карбокси-1,3-диоксанов и их производных / В. С. Безбородов [и др.] // Журн. орган. химии. – 1985. – Т. 21. – С. 440–444.

10. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства *цис-*, *транс-*2-алкил-5-метил, 5-карбокси-1,3-диоксанов и их производных / В. С. Безбородов // Журн. орган. химии. – 1989. – Т. 25. – С. 377–379. 11. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства 2-(4-карбоксифенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинанов их цианопроизводных / В. С. Безбородов // Журн. орган. химии. – 1989. – Т. 25. – С. 2168–2170.

12. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства 2-(4-карбокси-3-галогенфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинанов / В. С. Безбородов, М. Ф. Гребенкин, В. И. Лапаник // Журн. орган. химии. – 1991. – Т. 27. – С. 385–388.

13. Bezborodov, V. S. Synthesis and mesomorphic properties of cyanoderivatives of 2-(4-car-

bohydroxy-3-halogenphenyl)-5-alkyl-1,3,2-dioxaborinanes / V. S. Bezborodov, V. I. Lapanik // Liquid Crystals. – 1991. – Vol. 10. – P. 803–807.

14. Bezborodov, V. S. Mesomorphic properties of phenyl 4-(5-alkyl-1,3,2-dioxaborin-2yl)ben-zoates. Influence of terminal and lateral substitution / V. S. Bezborodov, R. Dabrowski, V. I. Lapanik // Liquid Crystals. – 1995. – Vol. 18. – P. 213–218.

15. Dabrowski, R. Wlasciwosci mezomorficzne 4-(5-alkilo-1,3,2-dioksaborilo-2)benzoesanow / R. Dabrowski, V. S. Bezborodov, V. I. Lapanik // Biuletyn WAT. – 1994. – Vol. 43. – P. 43–53.