

ВЛИЯНИЕ 4-(*n*-АЛКИЛ)- И 4-(*n*-АЛКОКСИ)-3',4'-ДИЦИАНОДИФЕНИЛОКСИДОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СМЕСИ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

И.В. Новиков, В.В. Александрыйский, В.Е. Майзлиш, И.Г. Абрамов, В.А. Бурмистров

Игорь Валерьевич Новиков, Виктор Вениаминович Александрыйский*

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

E-mail: novikov_iv@bk.ru, nmr@isuct.ru*

Владимир Ефимович Майзлиш

Кафедра технологии тонкого органического синтеза, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Россия, 153000

E-mail: maizlish@isuct.ru

Игорь Геннадьевич Абрамов

Кафедра общей и физической химии, Ярославский государственный технический университет, Московский проспект, 88, г. Ярославль, 150023

E-mail: abramovig@ystu.ru

Владимир Александрович Бурмистров

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Россия, 153000

E-mail: burmistrov@isuct.ru

*Исследованы мезоморфные и диэлектрические свойства растворов 4-(*n*)-алкил-, 4-(*n*)-алкокси-3',4'-дицианодифенилоксидов ($n=4,5,8$) в жидкокристаллической смеси на основе нематических 4-(*n*)-алкокси-4'-цианобифенилов ($n=3,4,5,6,7,8$) (СВ-6). Методом поляризационной термомикроскопии измерены температуры просветления смесей. Введение исследованных немезогенов приводит к снижению температур просветления мезоморфных композиций. Рассчитаны наклоны граничных линий сосуществования нематической и изотропножидкой фаз, характеризующие воздействие добавки на устойчивость мезофазы. Показано, что на дестабилизирующее воздействие замещенных дифенилоксидов по отношению к термостабильности мезофазы оказывают влияние особенности структуры замещенных дицианодифенилоксидов. Геометрия молекул исследуемых допантов оптимизирована с использованием квантово-химических расчетов по методу DFT. Расчеты свидетельствуют о нелинейной форме молекул дифенилоксидов в отличие от стержнеобразных молекул алкилоксицианобифенилов. Измерены компоненты статической диэлектрической проницаемости (ϵ) в нематической и изотропной фазах смесей при параллельной ($\epsilon_{||}$) и перпендикулярной (ϵ_{\perp}) ориентации образца магнитным полем в зависимости от температуры и концентрации добавок замещенных дифенилоксида, рассчитана анизотропия диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$. Добавление в мезоморфную композицию полярных дицианодифенилоксидов приводит к увеличению диэлектрических постоянных. Установлено повышение диэлектрической анизотропии жидкокристаллических смесей при росте концентрации добавки, наиболее эффективное для гомологов с короткими алкильными фрагментами. Показано, что рост анизотропии проницаемости может быть связан как с увеличением эффективного дипольного момента мезофазы при введении сильнополярных допантов, так и с изменением характера диполь-дипольной антипараллельной ассоциации цианпроизводных соединений. Для оценки степени корреляции полярных молекул рассчитаны величины параметра Кирквуда. Допирование смеси СВ-6 4-(*n*)-алкил-, 4-(*n*)-алкокси-3',4'-дицианодифенилоксидами сопровождается уменьшением фактора Кирквуда за счет возможного образования в композициях смешанных ассоциатов жидкий кристалл – допант.*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, допанты, фазовые переходы, диэлектрические свойства, анизотропия, диполь-дипольная ассоциация

INFLUENCE OF 4-(N-ALKYL)- AND 4-(N-ALCOXY)-3',4'-DICYANODIPHENYLOXIDES ON DIELECTRIC PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE MIXTURE OF CYANOBIPHENYLES

I.V. Novikov, V.V. Aleksandriiskii, V.E. Maizlish, I.G. Abramov, V.A. Burmistrov

Igor. V. Novikov, Viktor. V. Aleksandriiskii *

Research Institute of Macro-Heterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: novikov_iv@bk.ru, nmr@isuct.ru *

Vladimir. E. Maizlish

Department of Technology of Fine Organic Synthesis, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: maizlish@isuct.ru

Igor. G. Abramov

Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University, Moscow ave., 88, Yaroslavl, 150023, Russia
E-mail: abramovig@ystu.ru

Vladimir. A. Burmistrov

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: burmistrov@isuct.ru

The mesomorphic and dielectric properties of 4-(n)-alkyl-, 4-(n)-alkoxy-3',4'-dicyanodiphenyloxides ($n = 4,5,8$) solutions in the liquid crystalline mixture on the base of nematic 4-(n)-alkoxy-4'-cyano-biphenyls ($n = 3,4,5,6,7,8$) (CB-6) were studied. The enlightenment temperatures of the mixtures were measured by the polarization microscopy. The introduction of the nonmesogens was shown to result in a decrease in the enlightenment temperatures of mesomorphic compositions. The slopes of the boundary lines of coexisting nematic and isotropic liquid phases were calculated which characterized the effect of the additive on the stability of the mesophase. It is shown that the destabilizing effect of substituted diphenyloxides with respect to the thermal stability of the mesophase is affected by the feature of the substituted dicyanodiphenyloxides non-linear structure. The geometry of the investigated dopants molecules was optimized using quantum chemical calculations by the DFT method. Calculations have shown a non-linear form of diphenyloxide molecules, in contrast to the rod-like shapes of alkyloxy-cyanobiphenyls molecules. The components of the static dielectric permeability (ϵ) in nematic and isotropic phases of the compositions were measured at a parallel ($\epsilon_{||}$) and perpendicular (ϵ_{\perp}) orientation of the sample in the magnetic field as a function of the temperature and concentration of the additives, and the dielectric anisotropy $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ was calculated. The addition of polar dicyanodiphenyldioxides into the mesomorphic composition results in an increase in the dielectric constants. An increase in the dielectric anisotropy of liquid crystalline mixtures with an increase in the additive concentration is the most effective for homologues with short alkyl fragments. It is shown that the growth of permeability anisotropy can be associated both with the rise in the effective dipole moment of the mesophase at high polar dopants introduction and the change in the degree of the dipole-dipole antiparallel association of cyanosubstituted compounds. To estimate the correlation degree of polar molecules, the Kirkwood parameter values were calculated. The doping of the mixture CB-6 with 4-(n)-alkyl-, 4-(n)-alkoxy-3', 4'-dicyanodiphenyloxides is accompanied by a decrease in the Kirkwood factor due to the possible formation of liquid crystal-dopant associates in the compositions.

Key words: liquid crystals, dopants, phase transitions, dielectric properties, anisotropy, dipole-dipole association

Для цитирования:

Новиков И.В., Александрийский В.В., Майзлиш В.Е., Абрамов И.Г., Бурмистров В.А. Влияние 4-(*n*-алкил)- и 4-(*n*-алкокси)-3',4'-дицианодифенилоксидов на диэлектрические свойства жидкокристаллической смеси цианобифенилов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 42–46

For citation:

Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Maizlish V.E., Abramov I.G., Burmistrov V.A. Influence of 4- (*n*-alkyl)- and 4-(*n*-alcoxy)-3',4'-dicyanodiphenyloxides on dielectric properties of liquid crystalline mixture of cyanobiphenyles. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 42–46

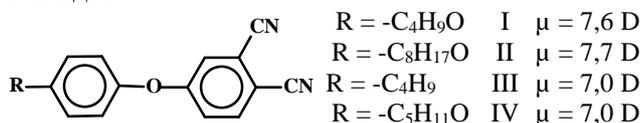
ВВЕДЕНИЕ

Использование жидких кристаллов (ЖК) в электрооптике определяется рядом физических параметров, среди которых наиболее значимый – пороговое напряжение (V_{th}), существенно зависящее от диэлектрических и вязкоупругих свойств ЖК матрицы [1]:

$$V_{th} = \sqrt{\frac{\pi^2 k_{33}}{\Delta\varepsilon \varepsilon_0}}$$

Задача поиска оптимальных ЖК материалов с низкими значениями V_{th} может быть решена как средствами дизайна новых соединений, так и путем целенаправленного допирования специальными добавками, способными к увеличению диэлектрической анизотропии, и не приводящими к росту вязкости. Среди возможных допантов можно выделить цианозамещенные фенила, бифенила, азо- азоксибензола и, в особенности, производные фталонитрила, которые благодаря наличию в структуре двух сильнополярных групп оказывают заметное влияние на диэлектрическую анизотропию жидкокристаллической матрицы. [2-5]. Степень воздействия немезоморфных добавок на диэлектрические свойства ЖК не всегда коррелирует с их полярностью, а может зависеть от особенностей ассоциативного состояния и специфических взаимодействий в смешанных системах [3, 6, 7].

В представляемой работе изучено влияние 4-(*n*-алкил)- и 4-(*n*-алкокси)-3',4'-дицианодифенилоксидов:



на мезоморфные и анизотропные свойства жидкокристаллической смеси алкилоксизамещенных цианобифенилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дицианодифенилоксидов (I-IV) осуществлен нуклеофильным замещением нитрогруппы 4-нитрофталонитрила в присутствии поташа в среде ДМФА [8].

В качестве мезоморфной матрицы использована шестикомпонентная смесь (СВ-6) 4'-(*n*-алкилокси)-4'-цианобифенилов ($n = 3-8$). Данная ЖК-смесь обладает нематической фазой в довольно широком температурном интервале ($-6-71$ °С) и является аналогом известных материалов, применяемых на практике в устройствах отображения информации [9].

Температуры фазовых переходов индивидуальных соединений и жидкокристаллических смесей определялись методом термомикроскопии с использованием поляризационного микроскопа «Полам Р211», снабженного термостолком (скорость нагрева $0,1$ °С/мин, точность измерения температуры составляла $\pm 0,1$ °С.)

Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой (с точностью $\pm 0,01$ град.) плоскопараллельной ячейке с зазором между электродами $0,2$ мм, помещенной в магнитное поле $0,2$ Т. Погрешность определения ε не превышала $0,02$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований было показано, что добавление немезоморфных соединений I-IV приводит к снижению температуры просветления (t_{NI}) смеси СВ-6 (таблица). Степень дестабилизирующего воздействия допанта на мезофазу характеризуется величиной наклона фазовой диаграммы $\beta = d(T/T^*)_{NI}/dX_2$, где X_2 – мольная доля добавки, T^* – температура нематико-изотропного перехода СВ-6.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно сильном воздействии на мезофазу соединений I-IV по сравнению с изученными ранее производными фталонитрила [4]. По-видимому, это связано с нелинейной геометрией молекул изученных немезогенов, препятствующей встраиванию в мезоморфную матрицу.

Для выявления особенностей структуры допантов были выполнены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ PC GAMESS [10] методами AM1 и DFT (гибридный функционал B3LYP) [11] с использованием базисного набора 6311d,p [12].

Таблица
Температуры перехода нематик-изотроп (t_{NI}), параметр дестабилизации мезофазы (β) и фактор Кирквуда (g) ЖК композиций
Table. Nematic-isotropic transition temperatures (t_{NI}), the mesophase destabilization parameter (β) and the Kirkwood factor (g) of the LC compositions

	t_{NI} , °C	β , град/мольн.д.	g
CB-6	71,0	-	0,640
CB-6 + 4,2% I	63,5	-0,55	0,628
CB-6 + 7,5% I	54,5		0,622
CB-6 + 4,2% II	62,8	-0,49	0,625
CB-6 + 7,5% II	61,0		0,628
CB-6 + 3,5% III	64,1	-0,57	0,623
CB-6 + 10,3% III	52,1		0,600
CB-6 + 4,2% IV	67,0	-0,52	0,624
CB-6 + 7,5% IV	63,1		0,623

Анализ оптимизированных структур дицианодифенилоксидов (рис. 1) показывает достаточно сильное отклонение формы молекул от стержнеобразной в отличие от каламитных молекул алкилоксицианобифенилов и дицианопроизводных, изученных в работе [4]

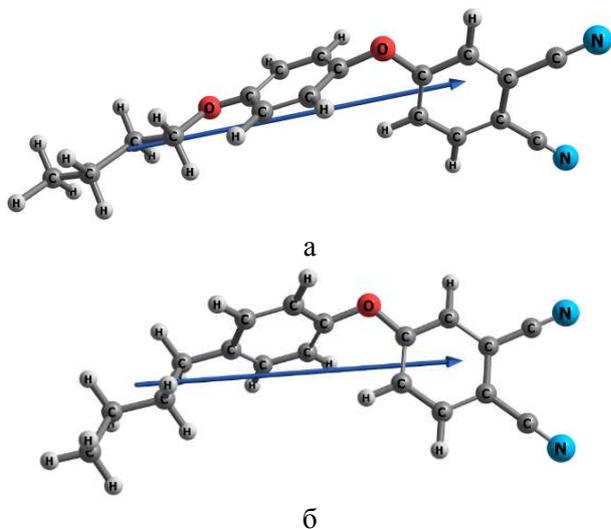


Рис. 1. Структура 4-(*n*-бутилокси)-3',4'-дицианодифенилоксида (а) и 4-(*n*-бутил)-3',4'-дицианодифенилоксида (б)
 Fig. 1. The structures of 4-(*n*-butyloxy)-3',4'-dicyanodiphenyl oxide (а) and 4-(*n*-butyl)-3',4'-cyanodiphenyl oxide (б)

На рис. 2а представлены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости ЖК смеси CB-6 и композиции CB-6+II, в нематической (N) - $\epsilon_{||}$, ϵ_{\perp} и изотропной (Is) фазах. Анализ данных свидетельствует о заметном влиянии немезогенов на диэлектрическую проницаемость ЖК. Добавление дицианодифенилоксидов I-IV приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ (рис. 2б).

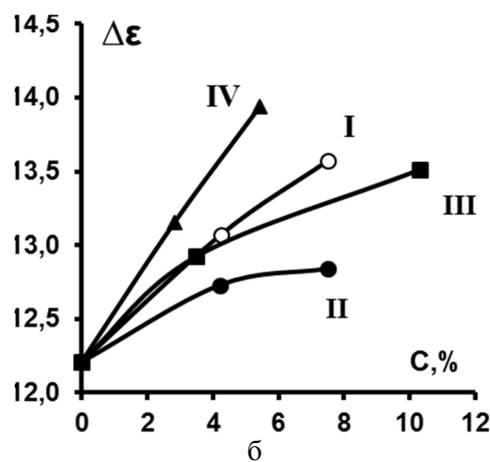
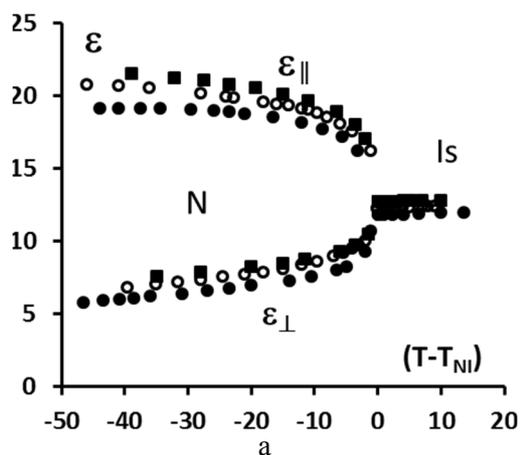


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости смесей CB-6+II от приведенной температуры (а) и диэлектрической анизотропии ($\Delta\epsilon$) смесей от концентрации добавки при приведенной температуре -25 град (б)

Fig. 2. Dependences of the dielectric permeability of mixtures CB-6 + II on the reduced temperature (а) and dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$) of mixtures on the concentration of the additive at reduced temperature of 25 deg (б)

Анализ концентрационных зависимостей $\Delta\epsilon$ показал, что наибольший эффект наблюдается при добавлении 4-пентилокси-3',4'-дицианодифенилоксида (IV). При этом основной вклад в увеличении $\Delta\epsilon$ при введении полярных добавок вносят увеличение поляризуемости мезофазы и продольного дипольного момента. В то же время диэлектрические свойства цианпроизводных ЖК в значительной степени определяются процессами диполь-дипольной ассоциации [9], для оценки которой используют корреляционный параметр Кирквуда g [9], представляющий собой отношение усредненного по всему молекулярному ансамблю эффективного дипольного момента образца $\langle\mu\rangle_{эфф}$ к молекулярному дипольному моменту (μ): $g = \langle\mu\rangle_{эфф}^2/\mu^2$.

В таблице представлены параметры (g), рассчитанные для смесей CB-6. Величины корре-

ляционных коэффициентов Кирквуда свидетельствуют о компенсации дипольных моментов в результате антипараллельной ассоциации ($g < 1$). При этом введение немезогенов I-IV сопровождается небольшим ростом степени ассоциации, вероятно

за счет образования смешанных ассоциатов цианобифенил - фталонитрил.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.1929.2017/4.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kelly S.M., O'Neill M.** Liquid crystals for electro-optic applications. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Ed H.S. Nalwa. V.7. Liquid Crystals, Display and Laser Materials, 2000. Academic Press. P. 1-66.
2. **Wu Shin-Tson, Zhang Qing T., Marder S.** High Dielectric Dopants for Low Voltage Liquid Crystal Operation. *Jap. J. Appl. Phys.* 1998. 37. N 10B. P. L1254-L1258. DOI: 10.1143/JJAP.37.L1254.
3. **Wu S.-T., Yang D.K.** Reflective Liquid Crystal Displays. New York: John Wiley & Sons. 2001. 352 p.
4. **Александрийская Е.В., Кувшинова С.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Тарарыкина Т.В., Майзлиш В.Е., Бурмистров В.А.** Особенности влияния немезоморфных замещенных бензонитрилов на диэлектрические свойства жидкокристаллических цианобифенилов. *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 7. С. 1364-1367. DOI: 10.1134/S0036024408070285.
5. **Новиков И.В., Тихомирова Т.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Шапошников Г.П., Коифман О.И.** Влияние 4-[(E)-(4'-гептилоксифенил)диазенил] фталонитрила на свойства жидкокристаллической смеси цианобифенилов. *Рос. хим. ж.* 2016. LX. №2. С. 11-16.
6. **Александрийский В.В., Кувшинова С.А., Новиков И.В., Бурмистров В.А.** Влияние 4-(ω)-гидроксиалкокси-4-цианобифенилов на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства жидкокристаллической смеси ЖК-807. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 88-91.
7. **Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I.** Orientational effects of hydrogen bonding in liquid crystalline in solutions containing Schiff bases. *Liquid Crystals.* 1992. V. 12. N 3. P. 403-415. DOI: 10.1080/02678299208031057.
8. **Абрамов И.Г., Смирнов А.В., Плахитский В.В.** Ароматическое нуклеофильное замещение в синтезе гетероароматических о-дикарбонитрилов. Панорама современной химии России. Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений: Сб. обзорных статей. М.: Химия. 2005. С. 85-108.
9. **Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.** Жидкокристаллические материалы М.: Химия. 1989. 288 с.
10. **Granovsky A.A.** PC GAMESS version 7.0. <http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>.
11. **Parr R. G., Yang W.** Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford University Press. 1989. 333 p.
12. **Becke A.D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913.

REFERENCES

1. **Kelly S.M., O'Neill M.** Liquid crystals for electro-optic applications. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Ed H.S. Nalwa. V.7. Liquid Crystals, Display and Laser Materials, 2000. Academic Press. P. 1-66.
2. **Wu Shin-Tson, Zhang Qing T., Marder S.** High Dielectric Dopants for Low Voltage Liquid Crystal Operation. *Jap. J. Appl. Phys.* 1998. 37. N 10B. P. L1254-L1258. DOI: 10.1143/JJAP.37.L1254.
3. **Wu S.-T., Yang D.K.** Reflective Liquid Crystal Displays. New York: John Wiley & Sons. 2001. 352 p.
4. **Aleksandriiskaya E.V., Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Tararykina T.V., Maizlish V.E., Burmistrov V.A.** Effects of Nonmesomorphic Substituted Benzonitriles on the Dielectric Properties of Cyanobiphenyl Liquid Crystals. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 82. N 7. P. 1211-1214. DOI: 10.1134/S0036024408070285.
5. **Novikov I.V., Tikhomirova T.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Shaposhnikov G.P., Koifman O.I.** Vliyaniye 4-[(E)-(4'-geptiloksisifenil)diazenil]ftalonitрила na svoystva zhidkokristallicheskoj smesi tsianobifenilov. *Ross. Khim. Zhurn.* 2016. LX. N 2. P. 11-16 (in Russian).
6. **Aleksandriiskii V.V., Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Burmistrov V.A.** The influence of 4-(ω)-hydroxyalcoxy-4-cyanobisphenyls on mesomorphic, dielectric and optical properties of ZHK-807 mixture. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 2. P. 88-91 (in Russian).
7. **Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I.** Orientational effects of hydrogen bonding in liquid crystalline in solutions containing Schiff bases. *Liquid Crystals.* 1992. V. 12. N 3. P. 403-415. DOI: 10.1080/02678299208031057.
8. **Abramov I.G., Smirnov A.V., Plahitkskiy V.V.** Aromatic nucleophilic substitution in the synthesis of heteroaromatic o-dicarbonitriles. *Panorama sovremennoy khimii Rossii. Usp ekhi v neftekhimichesk om sinteze polifunkcional'nykh aromaticheskikh soedineniy: Sb. obzornykh stateiy.* M.: Khimiya. 2005. P. 85-108 (in Russian).
9. **Grebentkin M.F., Ivashchenko A.V.** Liquid crystal materials. M.: Khimiya. 1989. 288 p. (in Russian).
10. **Granovsky A.A.** PC GAMESS version 7.0. <http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>.
11. **Parr R. G., Yang W.** Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford University Press. 1989. 333 p.
12. **Becke A.D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913.

Поступила в редакцию 23.05.2017

Принята к опубликованию 13.06.2017

Received 23.05.2017

Accepted 13.06.2017